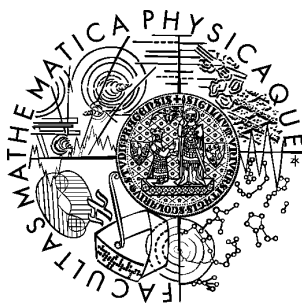


Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Jaroslava Lavková

Uhlíkové nanotrubky - nové materiály pro senzory

Katedra fyziky povrchů a ionizovaných prostředí

Vedoucí bakalářské práce: Doc. Mgr. Iva Matolínová, Dr.

Studijní program: Fyzika, Obecná fyzika

2010

Chcela by som poďakovať všetkým členom skupiny povrchov na KFPP, predovšetkým Doc. Matolínovej za podnetné a pútavé vedenie práce a prof. Matolínovi za početné konzultácie.

Prehlasujem, že som bakalársku prácu napísala samostatne a výhradne s použitím citovaných prameňov. Súhlasím s požičiavaním práce a jej zverejňovaním.

V Prahe dňa 22.5.2010

Jaroslava Lavková

Obsah

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Úvod | 5 |
| 2 | Jednodimenzionálne štruktúry – nanodrôty a nanotrúbky | 6 |
| 2.1 | Všeobecný popis | 6 |
| 2.2 | Rast štruktúr | 6 |
| 2.3 | Fyzikálne vlastnosti jednodimenzionálnych štruktúr | 8 |
| 2.4 | Uhlíkové nanotrúbky | 9 |
| 2.5 | Plynové senzory | 10 |
| 3 | SEM (Scanning electron mikroskop) - riadkovací elektrónový mikroskop | 11 |
| 3.1 | Stavba mikroskopu | 11 |
| 3.2 | Elektrónové delo | 12 |
| 3.3 | Systém kondenzátorových šošoviek | 13 |
| 3.4 | Princíp zobrazovania | 14 |
| 3.5 | Detekcia elektrónov | 14 |
| 3.6 | EDX (Energy - dispersive X-ray spectroscopy) - energiovo - disperzná röntgenová spektroskopia | 18 |
| 3.7 | Nanomanipulátory | 19 |
| 3.8 | FIB (Focused ion beam) - fokusovaný iónový zväzok a GIS (Gas injection system) - vstrekovací systém plynu. | 20 |
| 4 | Metódy prípravy hrotov | 22 |
| 5 | Experimentálne prevedenie | 24 |
| 5.1 | SEM | 24 |
| 5.2 | Príprava vzoriek | 24 |
| 5.3 | Charakterizácia vzoriek metódou EDX | 26 |
| 5.4 | Príprava hrotov | 28 |
| 5.5 | Nanomanipulácie | 33 |
| 5.6 | FIB a GIS | 38 |
| 6 | Výsledky a diskusia | 45 |
| 7 | Záver | 47 |
| | Literatúra | 48 |

Názov práce: Uhlíkové nanotrúbky - nové materiály pre senzory

Autor: Jaroslava Lavková

Katedra (ústav): Katedra povrchov a ionizovaných prostredí

Vedúci bakalárskej práce: Doc. Mgr. Iva Matolínová, Dr.

E-mail vedúceho: imatol@mbox.troja.mff.cuni.cz

Abstrakt: V tejto práci skúmame vytváranie senzorických štruktúr pomocou viacstenných uhlíkových nanotrúbok (MWCNTs) a meranie ich elektrickej vodivosti prostredníctvom nanomanipulátorov integrovaných v riadkovacom elektrónovom mikroskope (SEM). Tie sú ukončené *Pt/Ir* hrotmi, s polomerom špičky radovo v desiatkach nanometrov, ktoré sú pripravované elektrochemickým leptaním a odprašovaním iónovým zväzkom (FIB). K analýze chemického zloženia nadopovaných trúbok vrstvou *Pt - CeO₂* je použitá metóda energiovo-disperznej röntgenovej spektroskopie (EDX). Pozornosť je upriamená aj na vytváranie kontaktov pomocou FIB a vstrekovacieho systému plynov (GIS).

Kľúčové slová: uhlíkové nanotrúbky, SEM, nanomanipulácia, *Pt/Ir* hroty, EDX

Title: Carbon nanotubes - new materials for sensors

Author: Jaroslava Lavková

Department: Department of Surface and Plasma Science

Supervisor: Doc. Mgr. Iva Matolínová, Dr.

Supervisor's e-mail address: imatol@mbox.troja.mff.cuni.cz

Abstract: In this work is studied the creating of sensory structures through multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) and measuring their electrical conductivity by using nanomanipulators integrated in the scanning electron microscopy (SEM). These are terminated by *Pt/Ir* tips with the tip radius in the order of tens of nanometers, which are prepared by electrochemical etching and dedusting of focused ion beam (FIB). To analyze the chemical composition of stoned tubes by *Pt - CeO₂* film is used method of energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX). The attention is focused also on developing the contacts by using FIB and gas injection system (GIS).

Keywords: carbon nanotubes, SEM, nanomanipulation, *Pt/Ir* tips, EDX

Kapitola 1

Úvod

V súčasnej dobe zaznamenávame veľký rozvoj v oblasti nanovedy a nanotechnológie. Predmetom prípravy a skúmania týchto odborov sú objekty veľmi malých rozmerov, radovo jednotiek či desiatok nanometrov - nanotrubičky, nanotyčinky a nanodrôty. Tie hrajú významnú úlohu v hľadaní nových materiálov pre elektrotechniku, obnoviteľné zdroje energie, medicínu, ochranu životného prostredia a ďalšie odvetvia. Selektívna detekcia molekúl v plynch a roztokoch s vysokou citlivosťou je základom nových generácií senzorov založených na jedinečných vlastnostiach nanomateriálov.

Jednou z ciest detekcie molekúl je meranie vodivosti uhlíkových štruktúr (grafénu) v podobe nanotrubičiek (carbon nanotubes - CNTs). CNTs sú zaujímavé predovšetkým svojimi chemickými a fyzikálnymi vlastnosťami (elektrická vodivosť, reaktivita, mechanická pevnosť, a iné). Ich elektrická vodivosť je ovplyvňovaná interakciou s plynmi a závisí na koncentrácii adsorbovaných častíc. Po nadopovaní trubiiek aktívnymi kovmi vykazujú veľkú citlivosť i pri malej zmene koncentrácie plynu, pretože ich veľký povrch vzhľadom k objemu umožňuje adsorpciu veľkého množstva plynu. Takáto kompozícia môže byť podkladom pre perspektívne senzorické systémy budúcnosti, ktorých rozmery sa budú pohybovať radovo v desiatkach nanometrov.

Z dôvodu malých rozmerov (jednotky, desiatky nm) je charakterizácia nanoštruktúr štandardnými metódami používanými pre objemové materiály veľmi obtiažna alebo nemožná, preto je potrebné využívať špeciálne techniky či postupy. Jedným zo základných problémov je kontaktovanie nanoštruktúr, ktoré sa využíva napr. na meranie vodivosti pri detekovaní plynu.

V rámci predkladanej práce sa zaoberáme možnosťami prípravy kontaktov uhlíkových nanotrubičiek tak, aby pomocou nanomanipulátorov integrovaných v riadkovacom elektrónovom mikroskope (SEM) bolo možné vytvárať ohmické kontakty na meranie vodivosti. Vodivosť CNTs bola modifikovaná depozíciou katalyticky aktívnej vrstvy $Pt - CeO_2$ metódou magnetrónového naprašovania. Chemické zloženie nadopovaných trubiiek bolo overené metódou energiovo - disperznej röntgenovej spektroskopie (EDX).

Kapitola 2

Jednodimenzionálne štruktúry – nanodrôty a nanotrubky

S rozvojom rôznych vedeckých disciplín a vývojom nových technológií vzniká potreba lepších a výhodnejších materiálov. Pozornosť je upriamená predovšetkým na nanoštruktúrne materiály rôzneho chemického zloženia vytvárajúce nanobodky, nanočastice, nanodrôty a nanotrubky.

2.1 Všeobecný popis

Nanodrôty a nanotrubky zaraďujeme k jednodimenzionálnym štruktúram. V rôznej literatúre sú tieto označenia diferencované a nazývané napr. nanovlasý [1], nanovlákná [2], nanotyčky [3], nanohroty [4] a nanorúrky [5] (z anglického nanowhiskers, nanofibers, nanorods, nanotips, nanotubules) [6]. Rozdelenie odpovedá spôsobu a smeru rastu nanoštruktúr (napr. položené na substráte, narastené kolmo k povrchu či pod uhlom, samonosné) ako aj ich samotnému tvaru. Nanodrôty sa od nanotrubiek odlišujú spojitým vyplnením materiálom, zatiaľ čo trubky sú duté.

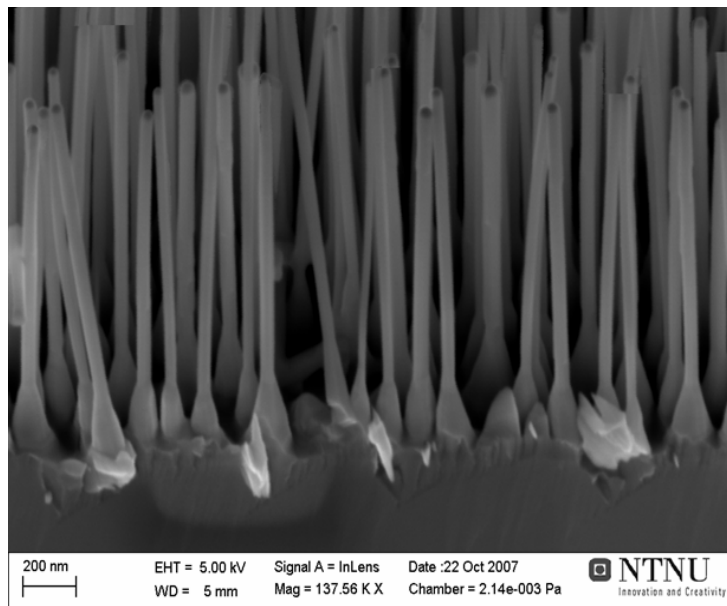
Všetky spomínané nanoštruktúry majú valcovitý tvar s priemerom radovo v jednotkách či desiatkach nanometrov a dĺžkou až niekoľko mikrometrov. Táto skutočnosť významne ovplyvňuje prácu s týmto materiálom. V prvom rade sa to týka ich pozorovania a manipulácie, čo podnietilo rozvoj špeciálnych postupov a technológií. Vytváranie takýchto objektov si vyžaduje individuálne metódy syntézy. Vďaka malému rozmeru trubiek je kladený veľký dôraz na ich kryštalografickú štruktúru. Dôležitým aspektom pri vytváraní nanokomponentov je zmena niektorých fyzikálnych vlastností v dôsledku kvantových javov. Je potrebné uviesť, že individuálne črty sú rôzne pre jednotlivé chemické zloženie materiálu.

2.2 Rast štruktúr

Existuje niekoľko spôsobov syntézy a vytvárania jednodimenzionálnych štruktúr. Patria sem napr. chemické naparovanie, elektrochemická depozícia, laserová vaporizácia a iné [6]. Najčastejšie používanou metódou prípravy nanoštruktúr je chemické naparovanie (CVD - chemical vapor deposition) [7, 8].

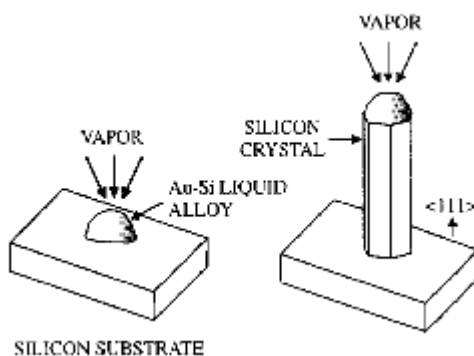
Chemické naparovanie patrí medzi spontánny rast, ktorý je uskutočňovaný

na základe redukcie Gibbsovej voľnej energie alebo chemického potenciálu. Táto redukcia je realizovaná fázovým prechodom alebo chemickou reakciou. K sfomovaniu trubky je potrebné zabezpečiť anizotropný rast, t.j. štruktúra rastie výrazne rýchlejšie v jednom smere ako v inom. Pre daný materiál a podmienky rastu, hrajú dôležitú úlohu defekty a nečistoty [6].



Obr. 2.1: Záznam zo SEM, rast $GaAs$ trubiek metódou VLS [9].

Naparovanie metódou VLS (vapor - liquid - solid - para - kvapalina - pevná látka) bolo prvýkrát zaznamenané pred 50 rokmi pri tvorbe kremíkových trubiek. Príklad štruktúry vytvorenej systémom VLS je zobrazený na obrázku 2.1. Hlavný princíp rastu je znázornený na obrázku 2.2. Základom je katalyzátor, častica v kvapalnom stave s rozmermi rádovo v nm, uložená na substráte. Ten je zahrievaný v malom parciálnom tlaku nad kvapkou. Vyparené častice kondenzujú a prechádzajú z rozhrania para - kvapalina do rozhrania kvapalina – pevná látka, čím dochádza k vytváraniu štruktúry. Pre kontrolovaný jednosmerný rast musí byť rozhranie kvapalina – pevná látka dobre kryštalograficky definované (bližší popis v [6]).



Obr. 2.2: Schematická ukážka rastu kremíka metódou VLS [6].

2.3 Fyzikálne vlastnosti jednodimenziálnych štruktúr

Jednodimenziálna štruktúra sa vyznačuje veľkým pomerom povrchu k objemu, tzn. oveľa väčším počtom povrchových atómov vzhľadom k atómom látky obsiahnutých v objeme daného objektu. Preto sa prejavujú predovšetkým povrchové vlastnosti materiálu. Tie môžu vykazovať v niektorých prípadoch určité odlišnosti. Základom pre tieto rozdielne vlastnosti je najmä stavba jednodimenziálnych štruktúr a s tým súvisiace charakteristiky ako napríklad väčší počet povrchových atómov, väčšia povrchová energia, priestorová usporiadanosť a redukcia defektov [6].

Typické fyzikálne vlastnosti nanotrubiek sú v súčasnej dobe stále predmetom skúmania. Známe odlišné správanie sa prejavuje najmä v týchto oblastiach:

Teplota fázových prechodov - čo je dané vďaka veľkému počtu povrchových atómov vzhľadom k celkovému počtu atómov. Bod topenia je nižší ako u objemových látok, čo je zdôvodňované faktom, že povrchová energia narastá so zmenšujúcou sa veľkosťou.

Mechanické vlastnosti - predovšetkým mechanická pevnosť. Bolo potvrdené, že mechanická pevnosť narastá iba pre trubky menšie ako $10\ \mu\text{m}$. Vysvetlenie je založené na poznatku, že menšie štruktúry majú menej povrchových defektov. Avšak experimentálne bolo zistené, že pevnosť nezávisí iba na dĺžke trubiek, ale taktiež na veľkosti zŕn ktorými je tvorená.

Inou študovanou mechanickou vlastnosťou je napríklad elastoplasticita.

Optické vlastnosti - môžu byť rozdelené do dvoch skupín.

1) Povrchová plazmónová rezonancia - ak je veľkosť kryštálu kovu menšia ako vlnová dĺžka dopadajúceho žiarenia, dochádza ku generovaniu plazmónovej oscilácie. To spôsobuje posun optického absorpčného spektra.

2) Efekty kvantovej veľkosti - veľkosť nanokryštálu je menšia ako de Broglieova vlnová dĺžka. Elektróny a diery sú priestorovo obmedzené a vznikajú elektrické dipóly. Tento efekt je zreteľný u polovodičových častíc, kde zakázaný pás narastá so zmenšujúcou sa veľkosťou. To má za následok posun absorpčnej hrany iluminiscenčného píku k vyšším energiám.

Elektrická vodivosť - veľkostný efekt nanoštruktúr je vo všeobecnosti komplexný, ale spôsobený rozdielnymi mechanizmami, ktoré sú rozdelené do štyroch kategórií.

1) Povrchový rozptyl - celkový odpor materiálu, známy ako Matthiesssenove pravidlo je daný súčtom odporu závislého na teplote a odporu spôsobeného defektami materiálu. Stredná voľná dráha medzi zrážkou dvoch elektrónov λ_T je nepriamoúmerná elektrickému odporu, a teda platí:

$$\frac{1}{\lambda_T} = \frac{1}{\lambda_{Th}} + \frac{1}{\lambda_D}, \quad (2.1)$$

kde λ_{Th} je termálna časť a λ_D defektná.

Redukcia materiálu má za následok zmenšenie množstva defektov a povrchový rozptyl. Prvá zmena má na vodivosť minimálny vplyv a experimentálne ju neznamenáme, zatiaľ čo povrchový rozptyl významne ovplyvní elektrickú rezistivitu. Vzťah (2.1) sa teda modifikuje na

$$\frac{1}{\lambda_T} = \frac{1}{\lambda_{Th}} + \frac{1}{\lambda_D} + \frac{1}{\lambda_S}, \quad (2.2)$$

kde λ_S je príspevok od rozptylu.

Pokiaľ je rozptyl elastický, vodivosť sa nemení. S neelastickým rozptylom sa vodivosť zmenšuje, čo bolo experimentálne potvrdené pre kremíkové štruktúry menšie ako 20 nm, ktorých vodivosť je menšia ako hodnota pre objemový materiál.

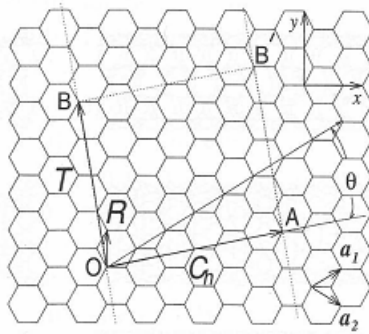
2) Zmena elektronickej štruktúry - zmenšovanie kryštálu na veľkosť odpovedajúcu de Broglieovej vlnovej dĺžke má za následok zmenu elektronickej štruktúry materiálu, zmenu šírky zakázaného pásu. To má vplyv na vodivosť látky a u niektorých nanotrubiiek dochádza k posunu - vodiče sa stávajú polovodičmi a polovodiče prechádzajú na izolanty.

3) Kvantový transport - patrí sem balistická vodivosť, Coulombova blokáda a tunelová vodivosť. Bližší popis v [6].

4) Mikroštruktúrny efekt - k zmene vodivosti môže dochádzať pri tvorbe usporiadaných mikroštruktúr. Ako príklad je uvedený nárast vodivosti u polymérnych vlákien. Pre trubičky s priemerom menším ako 500 nm bol pozorovaný nárast vodivosti so znižujúcim sa priemerom.

2.4 Uhlíkové nanotrubičky

Uhlíkové nanotrubičky (CNTs – carbon nanotubes) sú vytvorené zrolovaním grafénového listu do valca. Štruktúra viacstenných trubiiek (MWCNTs - multi-walled carbon nanotubes) je na rozdiel od jednostenných (SWCNTs - single-walled carbon nanotubes) viacvrstvá, t.j. obsahuje viacero zrolovaných plátov uložených na seba.



Obr. 2.3: Vektory grafénového plátu charakterizujúce zrolovanie do trubky [6].

Zrolovanie grafénu SWCTN je graficky znázornené na obrázku 2.3. Os X je rovnobežná s jednou stranou šesťuholníkovej mriežky, kde \mathbf{a}_1 a \mathbf{a}_2 sú jej jednotkové vektory. Body O a A môžu byť spojené vektorom $\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$; n, m - celé čísla. Po vynesení normály k \mathbf{C}_h a znalosti prekrytia úsečiek OB a AB' dostávame valec uhlíkových atómov tvoriacich uhlíkovú trubičku, ktorá je jednoznačne určená

číslami (n, m) . Z praktického hľadiska je lepší popis chirálnym uhlom a priemerom trubky d_t definovaným:

$$d_t = \frac{C_h}{\pi}. \quad (2.3)$$

V závislosti na chirálnom uhle sú rozlišované geometrie - „armchair“ odpovedajúca uhlu 30° , „zigzag“, kde je uhol nulový a „chiral“ pre $0^\circ < \theta < 30^\circ$. Usporiadanie rovín v MWCNTs tvorí ABAB konfiguráciu (bližší popis v [10]). Vďaka nenulovej hrúbke plátu rozlišujeme u MWCNTs vnútorný (1 - 3 nm) a vonkajší priemer (2 - 20 nm). Rast uhlíkových nanotrubiek je uskutočňovaný predovšetkým metódou CVD [8, 11].

Základné princípy zmien fyzikálnych vlastností odpovedajú obecnému popisu uvedenému v kapitole 2.3. Špecifické charakteristiky, najmä elektrickú vodivosť pre SWCNTs a MWCNTs nájdeme napr. v [12, 13].

Nanoštruktúry sú v súčasnosti početne využívané k vytváraniu rôznych systémov a nových technológií ako biosenzory, elektrochemické detektory, tranzistory, polovodičové súčiastky a iné.

2.5 Plynové senzory

Senzory plynov sú založené na princípe zmeny určitej vlastnosti materiálu - typicky vodivosti, ale napr. i farby látky či farby prepúšťaného svetla. Podrobné rozdelenie jednotlivých typov senzorov používaných v minulosti ako aj v súčasnosti môžeme nájsť napr. v [14].

Senzory budúcnosti by mali vykazovať predovšetkým vysokú senzitivitu, veľkú selektivitu a dobrú stabilitu. Aby bola citlivosť čo najvyššia, je snaha používať senzory s čo najväčším povrchom. Preto sa prechádza od nadeponovaných spojitých a relatívne hladkých vrstiev k vrstvám poréznym alebo nespojitým [15, 16]. Typicky používané materiály sú rôzne oxidy, napr. SnO_2 [16 - 21], ZrO_2 , In_2O_3 , V_2O_5 , TiO_2 [22] a iné, pre ktoré sú charakteristické zmeny vodivosti v dôsledku straty alebo prijatia kyslíka pri styku s plynom. Ich selektivita a citlivosť pre daný plyn môže byť ovplyvnená tým, že sú dopované katalycky aktívnym kovom (Pd [23], Pt [20], Ce , Au [17, 24], Ag [15], atď.), ktorý napr. podporí adsorpciu daného plynu na povrchu. Trendom poslednej doby je využívať nanoštruktúry týchto materiálov, ktoré majú opäť relatívne veľký povrch. Ďalšou alternatívou je použiť CNTs ako nosiče a dopovať ich materiálmi s vhodnými senzorickými vlastnosťami [24 - 26].

Transformovanie vlastností však nesúvisí iba s adsorbovaným plynom, ale i s vlastnosťami okolia, najmä s pracovnou teplotou a tlakom [27].

Kapitola 3

SEM (Scanning electron mikroskop) - riadkovací elektrónový mikroskop

Riadkovací elektrónový mikroskop je v súčasnej dobe používaný vo viacerých odvetviach, od materiálového inžinierstva až po medicínu. Je neoddeliteľnou súčasťou výskumu zaoberajúceho sa štruktúrami na nanoúrovni.

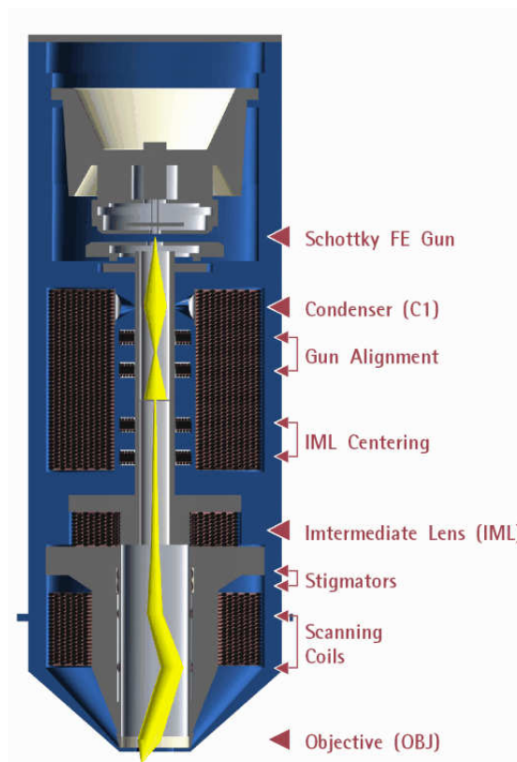
3.1 Stavba mikroskopu

Stavbu elektrónového mikroskopu môžeme rozdeliť na 2 základné časti [28]:

Tubus mikroskopu - tvorený elektrónovým delom (tryskou), ktoré je zdrojom urýchlených elektrónov, šošovkami, ktoré formujú a fokusujú zväzok elektrónov na povrch vzorky, čím určujú veľkosť stopy zväzku a prúd elektrónov na vzorku a rastrovacími cievkami, ktoré rozmietajú zväzok po povrchu vzorky.

Komora mikroskopu – od tubusu mikroskopu je oddelená doskovým ventilom. Obsahuje manipulátor s držiakmi vzoriek, ktorý je schopný otáčať sa, prípadne nakláňať vzorku do požadovaného uhla. Súčasťou komory sú detektory sekundárnych a spätne odrazených elektrónov a röntgenového žiarenia. Detekovaný signál je synchronizovaný s primárnym zväzkom elektrónov a ďalej spracovávaný. Výstupom je zväčšené zobrazenie rastrovaného povrchu na obrazovke monitora.

Schéma SEM je uvedená na obrázku 3.1.



Obr. 3.1: Schéma SEM [29].

3.2 Elektrónové delo

Elektrónové delo produkuje zväzok urýchlených elektrónov. Jeho základom je zdroj elektrónov, teda katóda, na ktorej je vysoký negatívny potenciál a komora urýchľujúca elektróny [28]. Na základe odlišného fyzikálneho princípu práce zdroja rozlišujeme niekoľko základných typov:

Termoemisía - zdrojom elektrónov je hrot vyrobený z volfrámového drôtu žhavený na teplotu približne 2700 K. Pri tejto teplote sú z volfrámu emitované elektróny do vákua (bližší popis [28, 30]).

Výhodou volfrámového vlákna je chemická stabilita pri vysokých teplotách, t.j. že nereaguje so zvyškovými plynmi nízkeho vákua. Krátka životnosť vlákna (100 hodín) je však značnou nevýhodou. Iným materiálom používaným pri výrobe elektrónového delo je bórid lantánový (LaB_6), ktorého veľkou prednosťou je nižšia teplota potrebná k uvoľneniu prúdu elektrónov a väčšia stabilita pri teplotných rozdieloch. Podstatné je, že v kombinácii s kyslíkom je jedovatý, čím vzniká potreba lepšieho vákua v mieste tubusu.

Dôležitým komponentom je Wehneltov valec, ktorého základnou funkciou je udržiavanie emisného prúdu elektrónového delo. Taktiež zabráňuje emisii elektrónov z bočných stien hrotu. Negatívny potenciál na Wehneltovom valci je vyšší ako na katóde.

Schottkyho emisía - umiestnenie veľkého elektrostatického poľa na katódu má za následok zmenšenie potenciálovej bariéry udržiujúcej elektróny vnútri katódy, a tým ich následnú emisiu.

Zdroj je tvorený volfrámovým hrotom pokrytým tenkou vrstvou oxidu zirkónu (ZrO). Tá spolu s teplotou hrotu asi 1800 K pomáha brániť jeho kontaminácii a znižuje výstupnú prácu pre emisiu elektrónov. Vysoké elektrické pole, ktoré je na hrote, zaisťuje exaktor umiestnený tesne pred ním. Ten má oproti hrotu kladné napätie, tzv. extračné napätie, o veľkosti niekoľko kilovoltov. Na tomto napätí závisí emisný prúd, ktorý charakterizuje prúd elektrónov z trysky [29].

Studená poľná emisia - pri dostatočnom zvýšení elektrostatičného potenciálu na hrote dochádza k zmenšeniu šírky potenciálovej bariéry a k uvoľneniu elektrónov prostredníctvom kvantovo - mechanického tunelovania (bližší popis [10, 28]). Takýto zdroj elektrónov môže pracovať pri izbovej teplote, čo zvyšuje jeho životnosť. Napriek tomu, tento druh emisie si vyžaduje ultra-vysoké vákuum (UHV) k dosiahnutiu stability.

Urýchľovanie elektrónov je uskutočňované pomocou rozdielneho potenciálu katódy a anódy. Tento potenciál určuje urýchľovacie napätie elektrónov, a teda ich výslednú kinetickú energiu.

3.3 Systém kondenzátorových šošoviek

Kondenzátorové šošovky majú pre elektróny analogickú funkciu ako sklenené šošovky v optickom mikroskope pre fotóny. Pre správne zobrazovanie musí systém pozostávať aspoň z dvoch šošoviek.

Prvá šošovka je silná magnetická šošovka slúžiaca k ovládaniu zväzku elektrónov apertúrnou clonou. Ohnisková vzdialenosť závisí nepriamoúmerne na buzení kondenzátorovej šošovky, a teda pri väčšom buzení je miesto prekríženia zväzkov ďalej od apertúrnej clony. To má za následok zníženie prúdu prechádzajúceho lúča. Veľkosť stopy elektrónového zväzku úzko súvisí s týmto prúdom.

Ďalšie zaradené šošovky sú slabé a zväčšenie je malé, ale ich hlavnou úlohou je centrovat zväzok elektrónov. Tieto vychyľovacie šošovky nakláňajú elektrický lúč emitovaný delom tak, aby vstupoval do osi optickej sústavy tubusu.

Výsledný zväzok elektrónov je orezaný apertúrnou clonou, ktorej veľkosť je volená tak, aby bol dosiahnutý optimálny apertúrny uhol zväzku a taktiež určuje rozlišovaciu schopnosť tubusu.

Poslednou magnetickou šošovkou je objektív (OBJ), ktorý formuje výsledný elektrónový zväzok. Budenie tejto šošovky je dané pracovnou vzdialenosťou, teda výškou medzi vzorkou a koncom tubusu.

Zmena apertúry lúča vstupujúceho do objektívu je ovládaná pomocnou šošovkou IML. Pri zmene jej budenia dochádza k posúvaniu elektrónového zväzku naprieč optickou osou, čo je kompenzované cievkami centrovania (IML Centering).

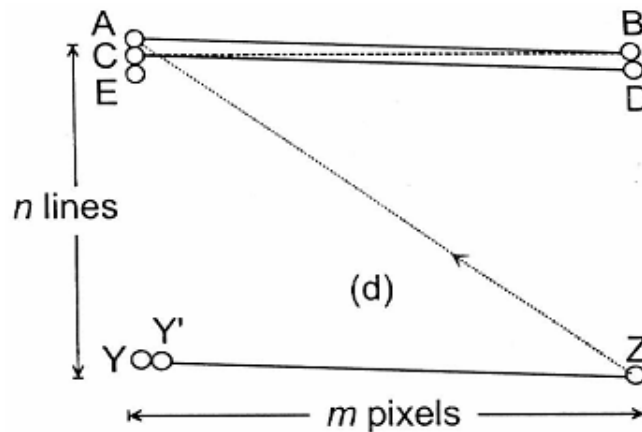
Systém kondenzátorových šošoviek obsahuje stigmátory na úpravu astigmatizmu, jednej z refrakčných chýb. Jeho prejavom je zobrazenie bodového predmetu ako elipsy [29].

3.4 Princíp zobrazovania

Zatiaľ čo v iných mikroskopoch (optický, transmisný, ...) je používaný statický zväzok, základným princípom riadkovacieho mikroskopu je horizontálne skenovanie vzorky v dvoch kolmých smeroch x a y . V smere x sa zväzok pohybuje po rovnej čiare z miesta A do B ako vidíme na obrázku 3.2. Potom, čo dospeje do bodu B , sa vracia tak rýchlo, ako to je možné, do bodu C a následne pokračuje v ďalšom skenovaní v x -ovom smere.

Frekvencia pohybu rovnobežne s x -ovou súradnicou je väčšia ako v smere y , čo je dané pomerom $f_y = f_x/n$, kde n je celé číslo (počet skenovacích čiar v smere x).

Z koncového bodu sa lúč opäť vráti do počiatočnej polohy.



Obr. 3.2: Schéma skenovania povrchu vzorky [28].

V súčasných mikroskopoch je výstupný signál generovaný digitálne, počítačovo kontrolovanými obvodmi. Vďaka synchronizácii detekovaného signálu a primárneho zväzku elektrónov je určená presná pozícia (x,y) každého pixelu, čo poskytuje možnosť jednoduchšej práce s obrazom.

3.5 Detekcia elektrónov

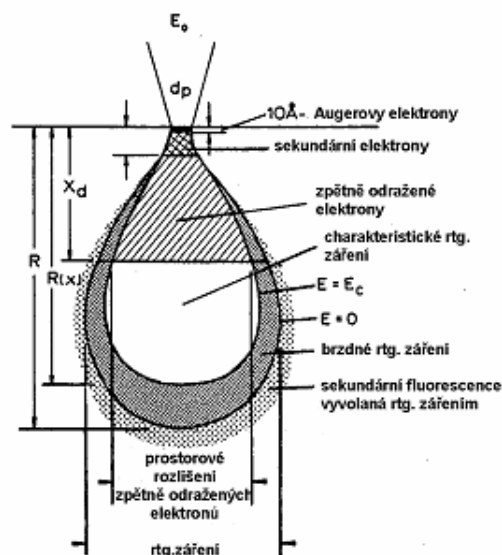
Urýchlené elektróny dopadajúce na vzorku sa môžu odrážať elasticky, neelasticky alebo byť pohlcované pozorovaným materiálom. Objem látky, do ktorého sú primárne elektróny schopné preniknúť je označovaný ako excitačný objem, znázornený na obrázku 3.3. Vzdialenosť R , do ktorej sú elektróny schopné sa dostať, je nazývaná elektrónovým doletom alebo penetračnou (prienikovou) hĺbkou. Jej hodnota je priamoúmerne závislá na počiatočnej energii elektrónov E_0 a nepriamoúmerne na atómovom čísle prvku Z podľa vzťahu:

$$\rho R \approx a E_0^b, \quad (3.1)$$

kde a , b sú konštanty a hustota látky ρ narastá so vzrastajúcim atómovým číslom [28].

Pri interakcii primárnych elektrónov so vzorkou dochádza k nasledujúcim javom:

Pružný odraz primárnych elektrónov od povrchu - malý zlomok primárnych elektrónov je elasticky odrazený, pod uhlom väčším ako 90° , s minimálnou stratou počiatočnej energie. Tieto častice sú označované ako spätné odrazené elektróny (BSE - backscattered electron).



Obr. 3.3: Schéma interakcie elektrónov s pevnou látkou - penetračný objem [31].

Ako vidíme na obrázku 3.3, informácia o pozorovanej vzorke pochádza z väčšej hĺbky ako pri použití snímania sekundárnych elektrónov, pretože spätné odrazené elektróny majú dostatočnú energiu opustiť látku i z takejto veľkej hĺbky. Jej veľkosť je približne polovičná vzhľadom k celkovej penetračnej hĺbke. Pre porovnanie so vzdialenosťou odpovedajúcou použitiu detekcie sekundárnych elektrónov môžeme uviesť, že pre primárnu energiu zväzku 3 kV sa dostávame do hĺbky desiatok až stoviek nanometrov, zatiaľ čo pri sekundárnych elektrónoch sa pohybujeme v hĺbke približne 1 nm.

Účinný prierez pre veľké uhly je závislý ako Z^2 , čo nám dáva značnú závislosť na atómovom čísle, a preto s použitím obrazu BSE môže byť získaný materiálový kontrast vzorky, pričom sekundárne elektróny nám poskytujú informáciu o topografii.

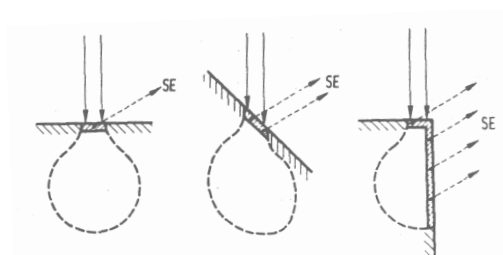
Na detekciu spätné odrazených elektrónov je používaný scintilátor alebo polovodičový detektor. Detektor je umiestňovaný pod šošovku objektívu a väčšinou zo strany, aby bol dosiahnutý aj topografický kontrast. Signál je slabší a zatažený šumom, preto sú na citlivosť detektoru kladené väčšie požiadavky.

Vyrazenie sekundárneho elektrónu z atómu látky primárnym elektrónom - neelastická zrážka je typická odovzdaním energie, v tomto prípade primárny elektrón stratí časť svojej energie, ktorú predá elektrónu nachádzajúcemu sa na vonkajšej hladine, ktorý je slabo viazaný k atómovému jadrú. Časť tejto energie sa premení na energiu potrebnú k uvoľneniu elektrónu z väzby a zvyšok na kinetickú energiu

elektrónu, umožňujúcu elektrónu opustiť látku ako sekundárny elektrón (SE - secondary electron). Tieto elektróny majú malú energiu a keďže neelastické zrážky závisia na energii nepriamoúmerne, môžu interagovať s ďalšími elektrónmi. Počet uvoľnených sekundárnych elektrónov na jeden primárny elektrón je označovaná ako výťažok sekundárnych elektrónov δ a jej hodnota je medzi 0,1 - 10. Závisí na chemických vlastnostiach vzorky, energii primárnych elektrónov a uhle medzi zväzkom primárnych elektrónov a vzorkou ϕ [28]. Uhlovú závislosť môžeme vyjadriť ako

$$\delta(\phi) = \frac{\delta(0)}{\cos \phi}. \quad (3.2)$$

Typická vzdialenosť, ktorú prekoná elektrón v látke je 1 - 2 nm. Preto aj úniková hĺbka, z ktorej sú sekundárne elektróny generované, je v tomto rozpätí. Z tohto dôvodu je detektorom sekundárnych elektrónov zaznamenaná aj malá zmena morfológie povrchu pozorovaného materiálu a je nám poskytnutá topografia vzorky. Princíp hranového kontrastu je znázornený na obrázku 3.4. Z vyvýšených miest je detektorom zaznamenaná väčšia intenzita lúča, k detektoru sa dostane viac emitovaných sekundárnych elektrónov, čo je zobrazované ako svetlé miesto. Naopak zanorené oblasti na povrchu vzorky sa na výslednom obraze javia ako tmavšie.

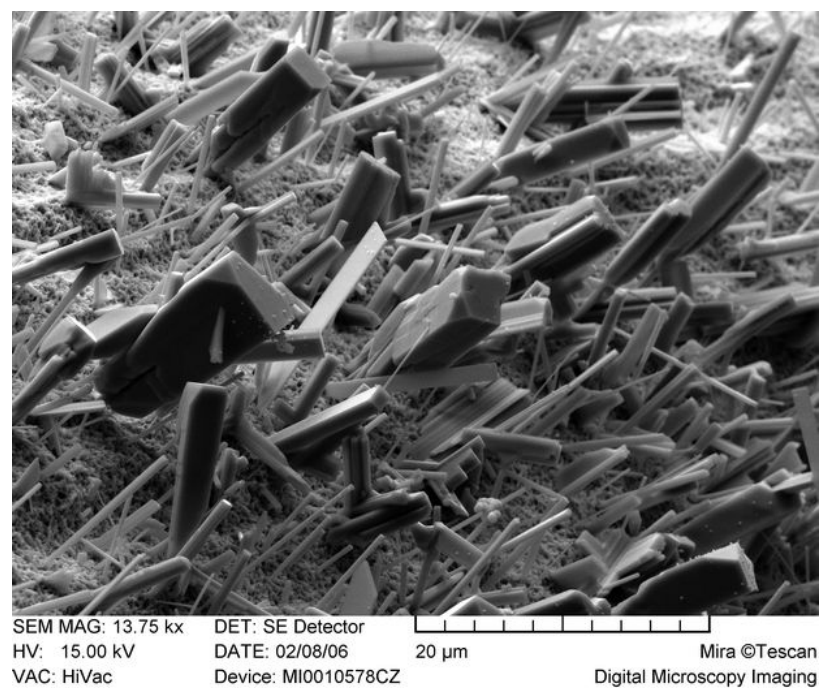


Obr. 3.4: Princíp hranového javu.

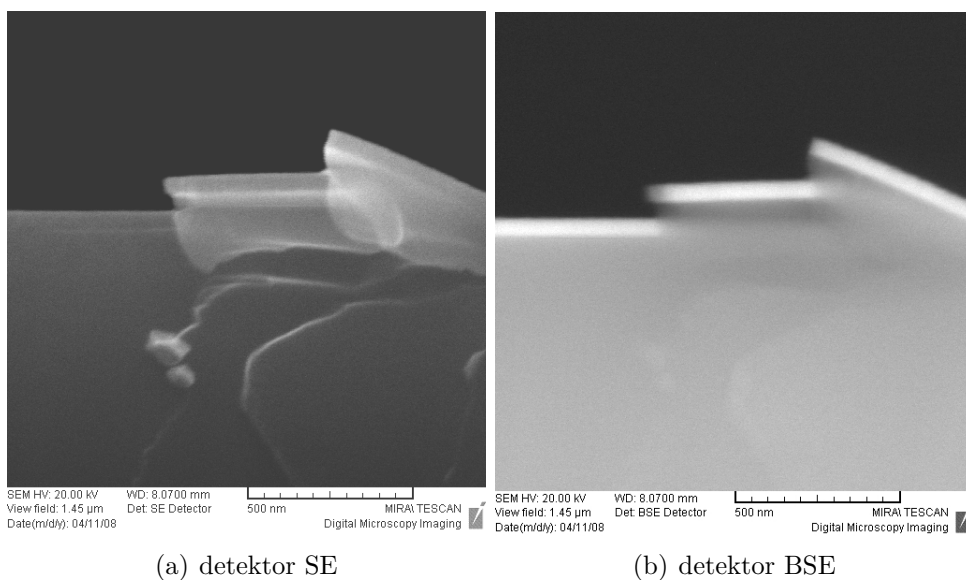
Umiestnenie detektora SE je asymetrické, t.j. v komore mikroskopu z boku vzhľadom k pozícii vzorky, čím sa nám príslušný povrch javí ako 3D, vidíme tieň (viď obr. 3.5). To je spôsobené nerovnomerným zachytávaním elektrónov detektorom, elektróny bližšie k detektoru sú zaznamenávané s väčšou pravdepodobnosťou.

Pre porovnanie obrazu vytvoreného SE a BSE detektorami je na obrázku 3.6 uvedený príklad snímok prierečného rezu vrstvou CeO_2 s hrúbkou cca 50 nm, ktorá bola pripravená magnetronovým naprašovaním na povrchu kremíkového substrátu. V prvom prípade (obr. 3.6(a)) bol obraz získaný detekciou sekundárnych elektrónov, čo nám poskytuje topografický kontrast a v druhom (obr. 3.6(b)) detekciou spätne odrazených elektrónov, čím získame kontrast materiálový.

Prechod atómu s chýbajúcim elektrónom zo vzбудeného stavu do základného za súčasného uvoľnenia energie prostredníctvom vyžiarovania röntgenového žiarenia - na tomto jave je založená metóda analýzy materiálového zloženia vzorky - energiovo - disperzná röntgenová spektroskopia (EDX - Energy-dispersive X-ray spectroscopy). Viď sekcia 3.6 nižšie.



Obr. 3.5: Nanovlasý na vlákne žiarovky [29].



Obr. 3.6: Snímky priečného rezu vrstvou CeO_2 na povrchu kremíkového substrátu získané detektormi SE a BSE.

Prechod atómu s chýbajúcim elektrónom z vybudeneho stavu do základného za súčasného uvoľnenia energie prostredníctvom vyžiarovania fotónu.

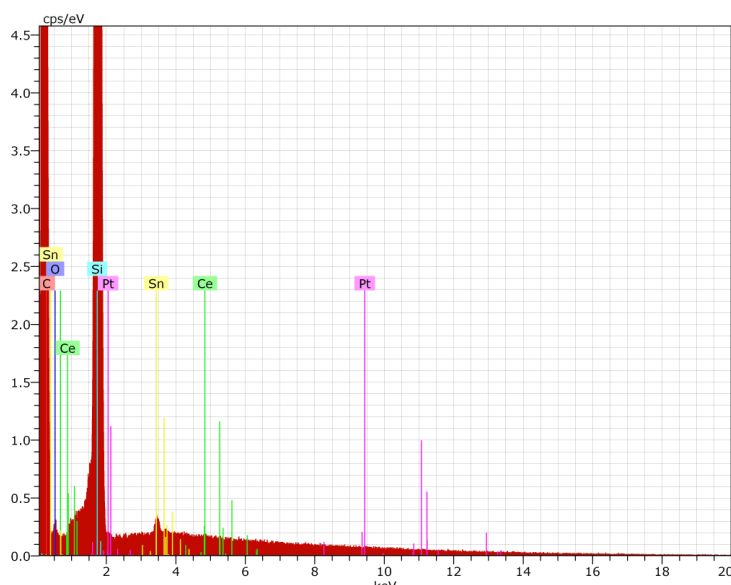
Emisia Augerových elektrónov - prechod elektrónu z vyššej hladiny do nižšej za súčasného predania energie elektrónu nachádzajúceho sa vo vonkajšej hladine a tým k jeho následnému uvoľneniu sa z atómu.

Pohltenie primárneho elektrónu vzorkou.

3.6 EDX (Energy - dispersive X-ray spectroscopy) - energiovo - disperzná röntgenová spektroskopia

Pri skúmaní vzorky riadkovacím elektrónovým mikroskopom dostávame informáciu predovšetkým o topológii povrchu, prípadne prvkovú diferenciáciu na základe tmavých a svetlých objektov, ale nezískame presné zastúpenie jednotlivých prvkov. K tomuto účelu slúži metóda EDX, ktorá nám ponúka chemické zloženie daného miesta alebo oblasti.

Základným mechanizmom je predanie energie primárnych elektrónov atómom s chýbajúcim elektrónom. Tie prechádzajú z vybudeneho stavu do základného za súčasného uvoľnenia energie prostredníctvom vyžiarovania charakteristického a brzdného röntgenového žiarenia. Porovnanie vzdialenosti od povrchu, z ktorej pochádza informácia pre EDX vzhľadom k hĺbke pri detekcii SE a BSE je znázornená na obrázku 3.3.

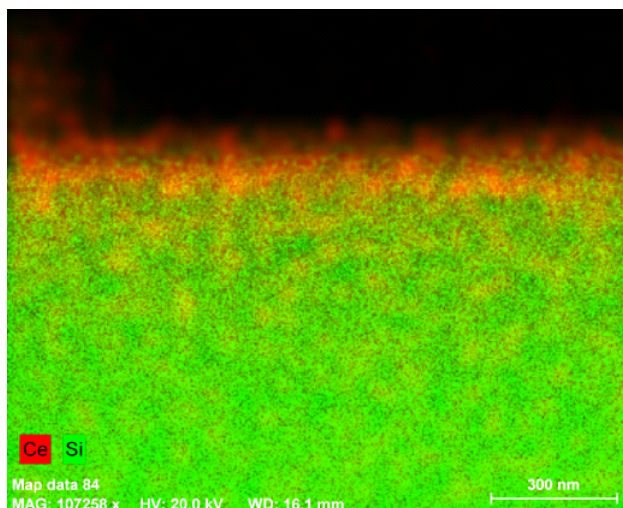


Obr. 3.7: Príklad spektra vzorky MWCNTs s vrstvou $Pt-CeO_2$ na kremíkovej podložke vytvoreného metódou EDX.

Charakteristické žiarenie, ako už z názvu vyplýva, je špecifické pre každý prvok obsiahnutý v Mendeleejevovej tabuľke a jeho energia je závislá na atómovom čísle podľa Moseleyovho zákona. Vytvára diskkrétne čiarové spektrum, kde analýza

každého píku poskytuje kompletnú informáciu o zložení vzorky. Na základe toho, na ktorej hladine chýbal pôvodnému atómu elektrón, rozlišujeme K -, L - alebo M - série čiar. Príklad spektra je uvedený na obrázku 3.7. Kvantitatívne hodnoty sú získavané z intenzity jednotlivých píkov extenzívnym matematickým procesom označovaným ako P/B-ZAF, kde je použitá i informácia o spojitom spektre brzdného žiarenia. Viac informácii poskytuje [32].

Pri detekcii intenzít konkrétnych čiar charakteristického röntgenového žiarenia synchronizovaného s elektrónovým zväzkom získame rozloženie prvkov na povrchu skúmanej vzorky, tzv. prvkovú mapu. Jej príklad je uvedený na obrázku 3.8.



Obr. 3.8: Príklad prvkovej mapy priečného rezu vrstvou CeO_2 na povrchu kremíkovej podložky.

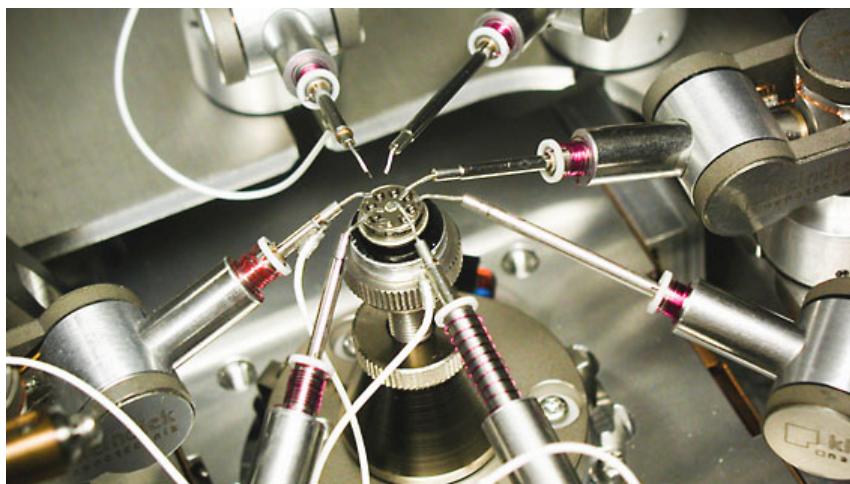
3.7 Nanomanipulátory

Zaujímavým technickým doplnením SEM sú nanomanipulátory. Jedná sa o robotické prístroje, pomocou ktorých sú realizované rozličné operácie, napr. manipulácia s nanoobjektmi, meranie vodivosti *in-situ* a vytváranie štruktúr. Príklad systému nanomanipulátorov je uvedený na obrázku 3.9.

Po zabudovaní systému do mikroskopu sú manipulátory ovládané zvonku mechanicky, prípadne optickým zaznamenaním pohybu [33]. Pohyb je prenesený a vytváraný pomocou piezoelektrických prvkov. Rýchlosť pohybu je krokovo odstupňovaná a presnosť manipulátorov je uvádzaná ako zlomky nanometru [34].

Podmienky, pri ktorých sú tieto prístroje schopné pracovať sa líšia pre jednotlivé typy a výrobcov systémov. V závislosti na použítom materiále môžu byť aplikované vo vákuu i pri atmosférickom tlaku, pri izbovej teplote, ale niektoré aj za nízkych teplôt.

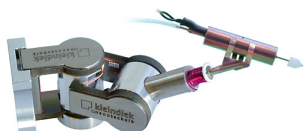
V závislosti na spôsobe použitia majú manipulátory rôzne zakončenia. Transport a montáž objektov využíva nanokliešte (obr. 3.10(a)), skúmanie fyziológie injekčný systém, ktorým sa do buniek môžu privádzať kvapaliny a plyny (obr. 3.10(b)), meranie sily 4-bodový merací systém (obr. 3.10(c)), ale najjednoduchším zakončením manipulátorov je hrot.



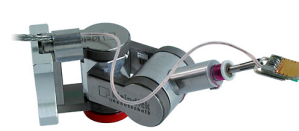
Obr. 3.9: Príklad systému nanomanipulátorov [34].



(a) nanokliešte



(b) injekčný systém



(c) 4-bodový merací systém

Obr. 3.10: Príklady ukončenia manipulátorov [34].

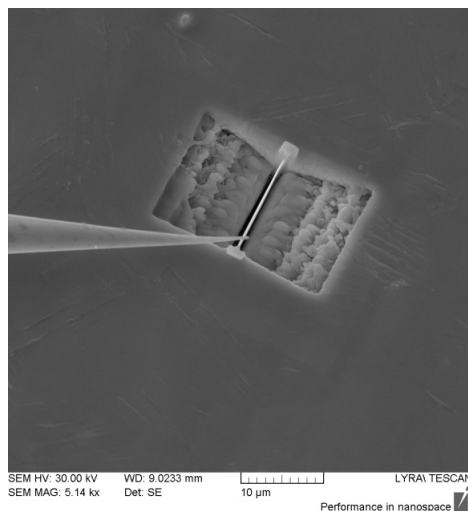
3.8 FIB (Focused ion beam) - fokusovaný iónový zväzok a GIS (Gas injection system) - vstrekovací systém plynu.

Tieto technické zariadenia nie sú typickým doplnením SEM, ale ich kombináciou vzniká prístroj, ktorý ponúka nové možnosti v riešení vedeckých problémov.

Základnou časťou FIB je iónové delo, ktoré je zdrojom iónov. Je tvorené volfrámovým hrotom pokrytým materiálom, ktorého ióny požadujeme. Hrot o veľkosti špičky v nanometroch je na pozitívnom potenciáli. Po priložení silného elektrického poľa vytváraného extraktorovou katódou dochádza k emisii iónov. Emisný prúd iónov závisí na negatívnom extrakčnom potenciáli extraktoru. Stabilizácia emisného prúdu je zabezpečená supresorovou elektródou. Podobne ako pri elektrónovom dele i pri FIB je veľkosti stopy zväzku závislá na emisnom prúde. Ďalšou charakteristikou dela, je urýchľujúce napätie iónov dané ako rozdiel potenciálu hrotu a zeme. Urýchlený lúč iónov prechádza kondenzátorovými šošovkami a apertúrou, ktoré udávajú konečnú veľkosť zväzku. Nežiaduce ióny sú pomocou elektródy presmerované do Faradayovej klietky a výsledný lúč je prostredníctvom oktapólu zbavený astigmatizmu. Taktiež zabezpečuje skenovanie zväzku po povrchu vzorky. Celý systém je ukončený objektívom. Ak je volfrámový hrot pokrytý zliatinou, Wienov filter a apertúra pre hmotnostné rozdelenie môže diferencovať jednotlivé ióny [29].

Pri použití malých emisných prúdov môže FIB fungovať ako iónový mikroskop.

Jeho výhodou je dobré materiálové rozlíšenie. Iónový zväzok je ale častejšie používaný na leštenie vzoriek, pri ktorom je možné odstrániť vrstvu oxidu z povrchu alebo pri použití veľkých emisných prúdov na odprášenie materiálu. To má veľký význam pri vytváraní rozličných štruktúr, napr. tvorba lamiel pre TEM (obr. 3.11) a iónová litografia.



Obr. 3.11: Vytváranie lamely pre TEM pomocou FIB a GIS [29].

Pomocou systému vstrekovania plynov (GIS) v kombinácii s iónovým zväzkom je možné vytváranie požadovaných štruktúr z rozličného materiálu o veľkosti niekoľko desiatok nanometrov na povrchu vzorky. K depozícii materiálu na povrchu vzorky dochádza na základe rozkladu plynného prekursoru obsahujúceho požadovaný materiál (*Pt*, *W*, *Si*, atď.) počas interakcie s iónmi.

Kapitola 4

Metódy prípravy hrotov

Práca s mikroskopom, najmä STM (scanning tunneling microscope) - riadkovací tunelovací mikroskop a AFM (atomic force microscopy)- mikroskopia atómových sil si vyžaduje veľký počet kvalitných hrotov. Požiadavky zamerané predovšetkým na ostrosť hrotov sa neustále zvyšujú, a preto sú odborníci nútení zlepšovať spôsob ich výroby.

Existuje veľa ciest ako pripraviť dostatočne ostré hroty v závislosti na použitom materiáli. Avšak žiadna z týchto metód nie je univerzálna a pre dané prvkové zloženie drôtu si vyžaduje modifikácie podmienok. Medzi najznámejšie patria:

strihanie - nevýhodou je nesymetrické zakončenie,

mechanické tvarovanie - ťahanie materiálu,

elektrochemické leptanie,

chemické leptanie - zbavuje hrot nečistôt, ktoré môžu spôsobiť nestabilitu spätnej väzby,

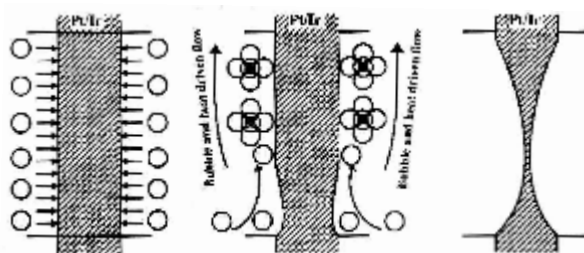
iónové frézovanie - pomocou fokusovaného iónového zväzku, viď sekcia 3.8.

Elektrochemické leptanie patrí medzi najpoužívanéjšie metódy [35 - 37]. Základom je elektrolýza, fyzikálno - chemický jav, pri ktorom dochádza k chemickým zmenám na elektródach v dôsledku prechodu elektrického prúdu elektrolytom. Elektrolyt je elektricky vodivá kvapalina obsahujúca zmes kladných a záporných iónov. Po privedení prúdu na elektródy sú transportované katióny smerom ku katóde a analogicky anióny k anóde. Tým dochádza k chemickým reakciám medzi iónmi a elektródami. Leptaný drôt je zapojený do elektrického obvodu ako anóda a katóda je väčša hrubší kus rovnakého materiálu, prípadne takého, aby elektrochemická reakcia prebehla. Účinky leptania sú zreteľné predovšetkým na niekoľkonásobne tenšej anóde.

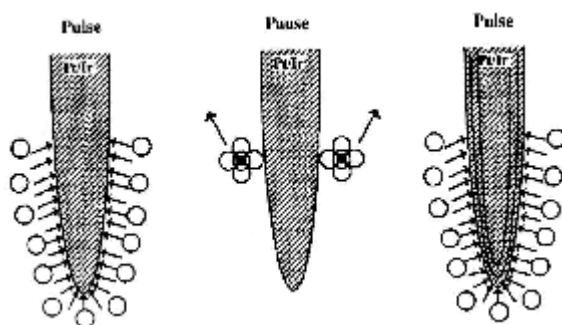
Základný princíp je pre všetky materiály síce rovnaký, ale konkrétny postup, typ chemikálií a materiál katódy je odlišný. Taktiež sa prejavujú významné rozdiely v privádzanom napätí zdroja, dobou leptania a výsledným polomerom špičky hrotu. Jednotlivé špecifiká sú pre daný materiál uvedené v odpovedajúcej literatúre, napr. pre *W* v článku [38], pre *Pt/Ir* [39], *Au* [40]. Parametre sa odlišujú

i pre rovnaký materiál v rôznych publikáciách [35, 41].

Vo väčšine prípadov je používané kontinuálne leptanie, t.j. privádzanie napätia na elektródy bez prerušenia, pričom dochádza k sfomovaniu hrotu v dôsledku odpadnutia odleptanej časti hrotu, tzv. drop - off metóda. Avšak zaujímavá je „dvojkrovová metóda“ pozostávajúca z prvej časti, ktorej odpovedá klasické elektrochemické leptanie so súvislým privádzaním napätia, ako bolo spomenuté vyššie a druhej, pri ktorej je využívané leptanie pomocou pulzov, čím dochádza k rozdielnemu princípu opracovávania hrotu, ako vidíme na obrázku 4.1. I v článkoch používajúcich túto techniku sú rozdielne názory na hodnotu napätia, dobu a počet pulzov a sú dosiahnuté rôzne ostrosti hrotov [42, 43].



(a) Kontinuálne leptanie.



(b) Leptanie pulzmi.

Obr. 4.1: Porovnanie kontinuálnej a pulzovej metódy [42].

Analogickým postupom je tzv. 4-krovová metóda, kde prvý krok odpovedá klasickému leptaniu, v druhom je hrot vyžíhaný v plameni, tretím krokom je pulzná metóda a nakoniec aplikácia napätia v opačnom smere. Táto metóda bola použitá na tvorbu Pt/Ir hrotov s veľmi dobrými výsledkami [43].

Vylepšenie danej procedúry predstavuje napr. sledovanie celého procesu optickým mikroskopom [44] alebo pridanie ďalších komponentov do samotnej aparatury (napr. závažie na dolnú časť hrotu [44], teflónová trubička na zachytávanie bublín [42] a iné).

Kapitola 5

Experimentálne prevedenie

5.1 SEM

Základné experimentálne vybavenie predstavuje riadkovací elektrónový mikroskop - SEM od firmy Tescan, typu MIRA/LMH. Elektróny sú emitované z volfrámového hrotu s ostrým zakončením o polomere asi 500 nm. Vláknko je žhavené na teplotu okolo 1800 K a za súčasnej prítomnosti silného elektrického poľa (asi 10^8 V/m) dochádza k Schottkymu efektu. Tenká vrstva oxidu zirkónu na povrchu hrotu znižuje výstupnú prácu pre emisiu elektrónov. Schotkyho katóda je umiestnená v tubuse s tlakom 10^{-8} Pa a vzorky sú vkladané do komory s pracovným tlakom 10^{-3} Pa [29]. Energia primárnych elektrónov sa môže pohybovať od 500 eV do 30 keV. Pre naše účely bola najčastejšie používaná najvyššia energia, z dôvodu čo najlepšieho rozlíšenia alebo energia 15 keV pre vzorky, ktoré sa pod vplyvom lúča nabíjali.

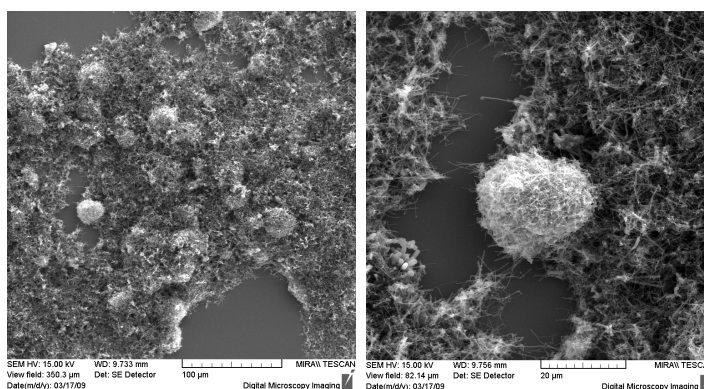
K zobrazeniu vzoriek bol použitý najmä režim RESOLUTION. Charakterizuje ho vysoké rozlíšenie obrazu, avšak malá hĺbka ostrosti. Šošovka OBJ je nabudená a IML vypnutá. V móde DEPTH je naopak šošovka IML zapnutá, čím je poskytovaná väčšia hĺbka ostrosti pri dostatočne dobrom rozlíšení (používané u niektorých detailných zobrazení hrotov).

Mikroskop je vybavený detektormi na sekundárne elektróny - SE, spätné odrazené elektróny - BSE ako aj detektorom na meranie spektra EDX, viď sekcia 5.3. Na manipulátor umiestnený v komore SEM je možné nainštalovať systém nanomanipulátorov, viď sekcia 5.6.

5.2 Príprava vzoriek

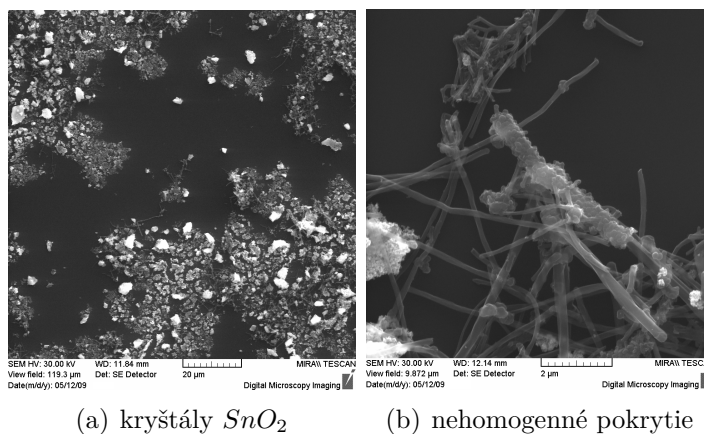
Základom prípravy vzoriek bolo vytvorenie súvislej vrstvy MWCNTs na substráte. Ako podložku sme použili kremíkový wafer. MWCNTs od spoločnosti Sigma Aldrich boli usadené na *Si* po predchádzajúcom rozpustení v rozpúšťadle. Z použitých látok a rôznych koncentrácií (acetón, toluén) sa ako najvhodnejšie rozpúšťadlo ukázalo 99,5% *N,N* - dimethylformamid. Ostatné rozpúšťadla boli vylúčené z dôvodu vznikajúcich zoskupení trubiek a „chuchvalcov“ ako aj prázdnych plôch na *Si*, čo je dobre vidieť na obrázku 5.1. Pre ďalšie manipulácie je

takéto usporiadanie na povrchu nevhodné.



Obr. 5.1: Vytváranie zoskupení MWCNTs a prázdnych miest na *Si* po použití acetónu ako rozpúšťadla.

Ako už bolo spomínané v sekcii 2.5, trubky sú dopované rôznymi oxidmi, vďaka ktorým sa zvyšuje ich senzorická aktivita. V našom prípade bol zvolený SnO_2 a aplikovaný na MWCNTs prostredníctvom roztoku v rôznych rozpúšťadlách (toluén, benzén). Po odparení organických látok zo vzorky pri teplote 300°C ostali trubky pokryté vrstvou SnO_2 . Tá však nebola homogénna, na substráte vznikali veľké kryštály (obr. 5.2(a)) a pokryté boli iba niektoré trubky (obr. 5.2(b)). Pre zabezpečenie homogenity sa výhodnejšie ukázalo magnetronové naprášenie vrstvy Pt-CeO_2 .



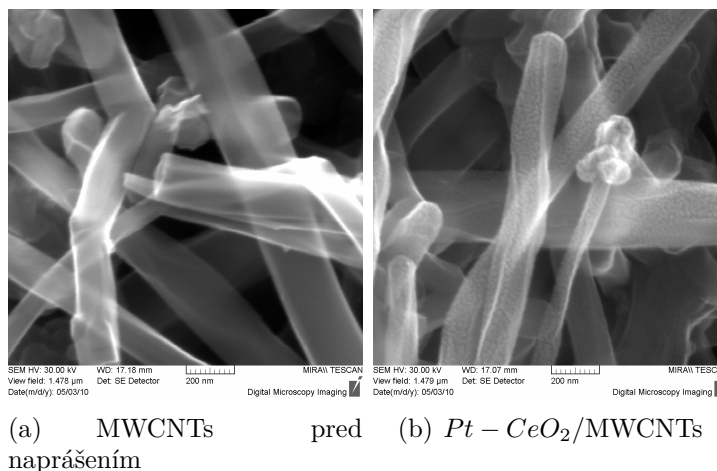
(a) kryštály SnO_2

(b) nehomogénne pokrytie

Obr. 5.2: Nehomogénna vrstva SnO_2 na MWCNTs.

Pre predloženú prácu boli pripravené tri vzorky. Prvá obsahovala čisté MWCNTs na kremíkovej podložke. Na druhom kremíkovom substráte bola vytvorená vrstva z Pt-CeO_2 , ktoré boli simultánne naprášané magnetronom v argónovej atmosfére, pod tlakom $6 \cdot 10^{-1}$ Pa, pri izbovej teplote. Vzďialenosť terčika od vzorky bola 90 mm a príkon 80 W [45]. Poslednou vzorkou boli MWCNTs na kremíku, na ktorých bola nadeponovaná vrstva Pt-CeO_2 rovnakým spôsobom ako v predchádzajúcom prípade. Snímky MWCNTs pred depozíciou a s naprášanou vrstvou na povrchu sú uvedené na obrázkoch 5.3(a) a 5.3(b). Z porovnania

obrázkov je zrejmé, že vrstva $Pt - CeO_2$, ktorá vyzerá ako námraza nie je kompaktná.



Obr. 5.3: Porovnanie čistých MWCNTs a $Pt - CeO_2$ /MWCNTs.

5.3 Charakterizácia vzoriek metódou EDX

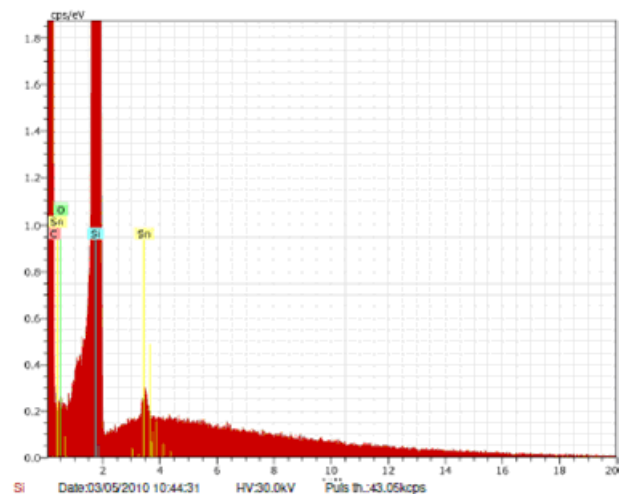
Analýza metódou EDX bola vykonávaná detektorom typu XFlash 4010 od firmy Bruker AXS, ktorý je zabudovaný v SEM typu MIRA/LMH. Energia primárnych elektrónov bola 30 keV.

Ako referenčná vzorka boli použité čisté MWCNTs na kremíkovej podložke. Metódou EDX sa ukázalo zastúpenie kremíka, uhlíka a menšie množstvo kyslíka, ktorý vznikol pri zoxidovaní vzorky na vzduchu. Pri detailnejšej prvkovej analýze bol ako ďalší prvok pozorovaný cín. Jeho hmotnostné zastúpenie bolo 2,69%. Zdôvodnenie výskytu tohto prvku nie je jednoznačné, ale môžeme predpokladať, že kremíková podložka nie je tvorená 100% čistým kremíkom a obsahuje rôzne prímеси, teda napríklad aj cín.

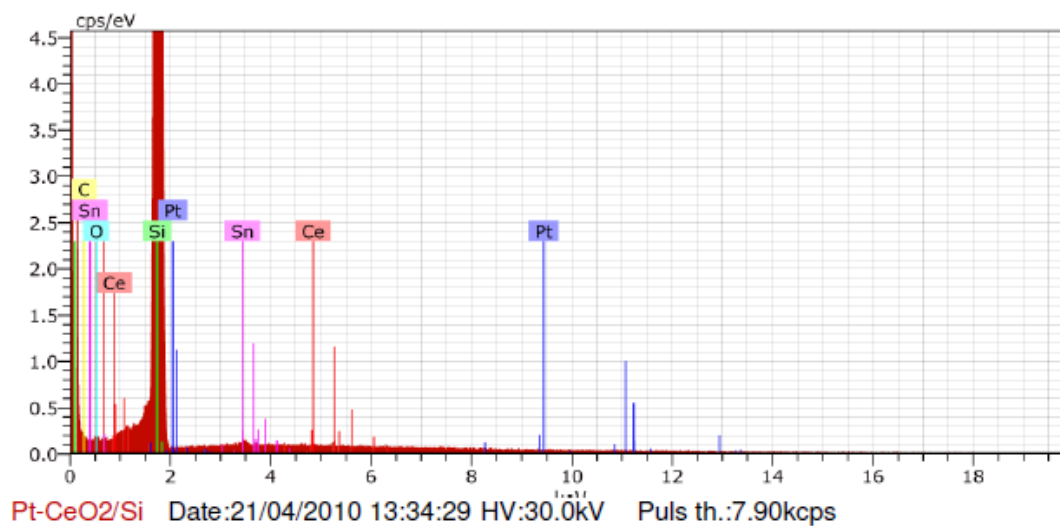
Pre potvrdenie predpokladu o prímеси cínu v kremíkovej podložke sme previedli analýzu časti kremíkoveho substrátu, na ktorom sa nevyskytovali uhlíkové trubičky. Na spektre (obr. 5.4) môžeme jasne vidieť pík pochádzajúci od cínu.

Pri detekcii chemického zloženia $Pt - CeO_2$ vrstvy vytvorenej na Si substráte sa potvrdilo predpokladané zloženie vrstvy, a to percentuálne: 0,79% Pt a 0,55% Ce . Množstvo cínu bolo menšie ako v predchádzajúcom prípade (1,38%). To môže byť spôsobené akýmsi odtienením vrstvou platiny a oxidu céru. Na obrázku 5.5 je zobrazené spektrum tejto vzorky.

Normalizované váhové a atomárne zastúpenie prvkov vzorky, ktorá obsahovala MWCNTs s nadeponovanou $Pt - CeO_2$, je zaznamenané v tabuľke 5.1. Obsah platiny je rovnaký ako pri predchádzajúcej vzorke, ale hodnota céru je nižšia. Tak tiež je značne potlačené množstvo cínu, pretože vrstva, ktorá obsahuje aj trubky má väčšiu hrúbku, a teda zatieni cín, ktorý je obsiahnutý v kremíku výraznejšie.



Obr. 5.4: Spektrum kremíkovej podložky metódou EDX.



Obr. 5.5: Spektrum $Pt - CeO_2$ vrstvy na kremíkovej podložke metódou EDX.

| Prvok | Normalizované zastúpenie [wt.-%] | Atomárne zastúpenie [wt.-%] | Chyba [%] |
|---------|-------------------------------------|--------------------------------|--------------|
| Uhlík | 14.93 | 29.02 | 8.4 |
| Kremík | 81.32 | 67.58 | 3.6 |
| Platina | 0.79 | 0.9 | 0.1 |
| Cér | 0.10 | 0.02 | 0.0 |
| Cín | 0.69 | 0.14 | 0.0 |
| Kyslík | 2.16 | 3.16 | 4.4 |
| Spolu | 100.00 | 100.00 | |

Tabuľka 5.1: Vyhodnotenie percentuálneho zastúpenia prvkov vo vzorke MWCNTs s nadeponovanou $Pt - CeO_2$ vrstvou.

5.4 Príprava hrotov

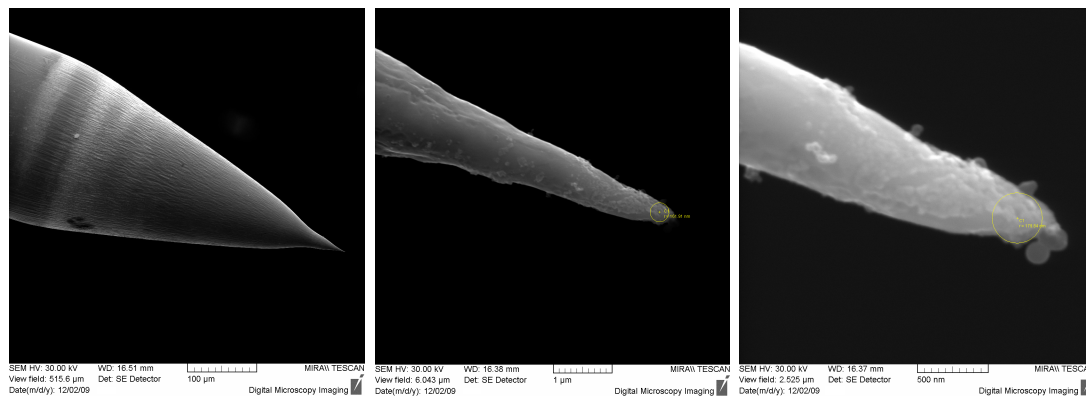
V sekcii 3.7 bolo spomenuté, že nanomanipulátory môžu byť zakončené ostrým hrotom. Pojem ostrý je relatívny, vzťahujúci sa k rozmerom štruktúr, s ktorými chceme pracovať. K manipulácii s uhlíkovými nanotrúbkami môžeme za dostatočne ostrý hrot považovať hrot s polomerom menším ako 50 nm. Takéto ostré zakončenie je pomerne ťažké vyrobiť, ako sa môžeme presvedčiť z množstva literatúry s touto tematikou [35 - 44].

Najčastejšie používanou metódou na vytváranie hrotov je elektrochemické leptanie. Na základe publikovaných článkov [42, 43, 46] boli použité k leptaniu dve aparatúry a dva odlišné postupy.

Prvá odpovedala najjednoduchšiemu usporiadaniu, kde bola použitá platinová katóda ponorená do elektrolytu. Do držiaku sa umiestnil drôt z materiálu, ktorý sme chceli odleptať. V našom prípade to bol zlatý drôt alebo drôt zliatiny 90% *Pt* a 10% *Ir*. Drôty boli pripravené ťahaním materiálu s priemerom 0,25 mm. Leptanie prebiehalo kontinuálne.

Pri leptaní *Pt/Ir* bol ako elektrolyt použitý 33% roztok *CaCl₂*, do ktorého sa ponorila časť drôtu o dĺžke 2 - 4 mm. Privádzané napätie s frekvenciou 50 Hz na elektródy malo veľkosť 35 - 45 V, pričom jediným obmedzením bolo, aby nedochádzalo k vyžarovaniu svetla na konci hrotu, a tým k prílišnému zahrievaniu drôtu. Odpovedajúci prúd závisel na dĺžke ponorenej časti drôtku do elektrolytu a jeho hodnota sa pohybovala rádovo v mA. Doba leptania bola okolo 2 - 3 minút. Tieto hodnoty boli individuálne pre jednotlivé hroty, čo záviselo na dĺžke ponorenej časti drôtu i na koncentrácii používaného elektrolytu, pretože pri procese elektrolýzy sú z roztoku vylučované soli a jeho koncentrácia klesá. Avšak pokles nie je taký veľký, aby musel byť elektrolyt po jednotlivom procese leptania vymenený. Po skončení leptania, t.j. odpadnutia dolnej časti drôtu, sa obvod samostatne prerušil a hrot bol očistený ultrazvukom, aby sa zabránilo kontaminácii hrotu vylúčenými soľami, najmä *PtCl⁻*, ktorá je typická svojím čiernym zafarbením. Spodná časť drôtku, ktorá sa v dôsledku leptania oddelila, bola príliš malá a ďalej nebola používaná.

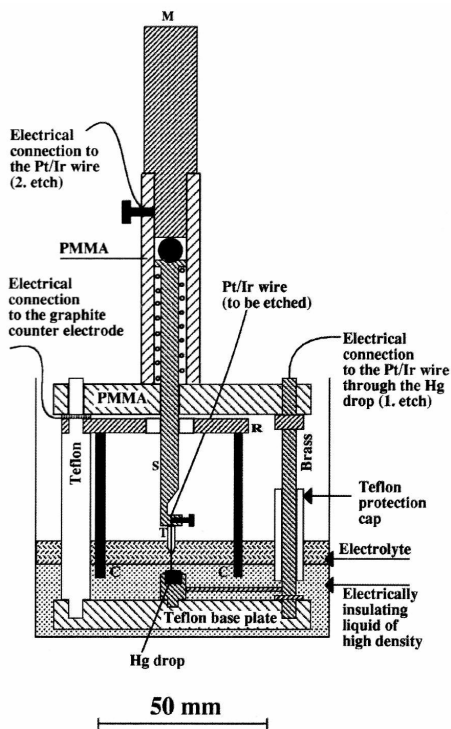
Konečný polomer hrotov sa pohyboval v rozpätí 500 - 200 nm. Špička najostrejšieho hrotu dosiahla polomer 180 nm. Snímky tohto hrotu urobené v SEM pre rôzne zväčšenia sú uvedené na obrázku 5.6.



Obr. 5.6: *Pt/Ir* hrot s polomerom špičky 180 nm.

Nedostatkom tejto konštrukcie bola nesúmernosť. Tá spočívala v nerovnomernom leptaní drôtu z jednotlivých strán. Bublínky, ktoré pri procese vznikali boli veľké a presúvali sa smerom od hrotu iba jedným smerom, a to k stene kadičky, v ktorej sa nachádzal elektrolyt.

Druhá aparátúra bola zkonštruovaná podľa schémy uvedenej v [42], vid' obr. 5.7(a).



(a) schéma aparatury [42]



(b) konštrukcia aparatury

Obr. 5.7: Aparátúra na elektrochemické leptanie hrotov.

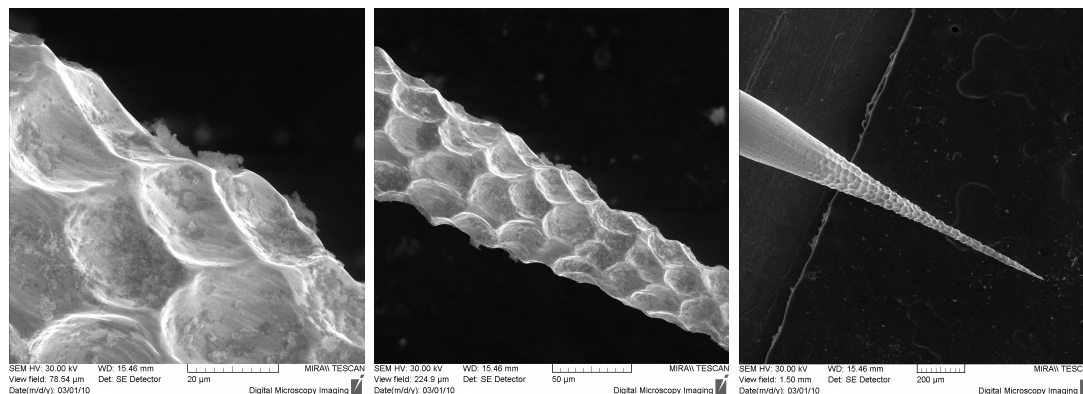
V aparátúre zobrazenej na obrázku 5.7(b) boli použité uhlíkové elektródy. Ich kruhové usporiadanie malo zabezpečiť rovnomerné leptanie zo všetkých strán. V našej aparátúre chýbala teflóňová trubička, ktorej funkciou bolo prinútiť bublinky, aby unikali. Kvapka ortuti slúžila k rýchlejšiemu prerušeniu obvodu, čím sa malo zabrániť ďalšiemu leptaniu. Hrot bol pripevnený skrutkou do stredu aparatury a ponorený 4 - 5 mm do elektrolytu.

Pri leptaní *Pt/Ir* hrotu sme postupovali v dvoch krokoch. Prvý spočíval v použití kontinuálneho leptania prívodom striedavého napätia na elektródy, druhým krokom bolo leptanie pomocou elektrických pulzov.

Ako elektrolyt sme najskôr použili 20 ml saturovaného $CaCl_2$ v 20 ml 3,3% hmotnostného roztoku HCl . Tento roztok bol doplnený o 2 ml acetónu, ktorý mal zabrániť tvorbe veľkých bublínok. Medzi elektrolyt a ortuťovú kvapku bola umiestnená izolačná vrstva tvorená kvapalinou CCl_3COOCH_3 . Celá príprava roztoku prebiehala presne podľa postupu uvedeného v [42]. Avšak po privedení napätia o veľkosti 3 V sa ani po 2 hodinách priebehu procesu hrot nesformoval. Literatúra, podľa ktorej sme postupovali uvádza rovnakú používanú hodnotu napätia a dobu leptania 1 hodinu a 40 minút. Žiaľ, žiadnu zmenu sme na hrote nepozorovali ani pri zväčšovaní napätia na 17,5 V.

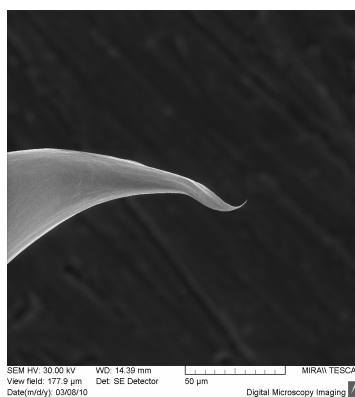
Preto sme zmenili zloženie elektrolytu a nepoužili izolačnú vrstvu ani ortuťovú kvapku na dne aparatury. Elektrolyt s rovnakým zložením, ako pri použití prvej aparatury sme obohatili o acetón, ktorý tvoril 5% z celkového roztoku.

Privedené napätie malo veľkosť 15 V. Za takýchto podmienok sme vytvorili dva hroty, u ktorých sa doba leptania pohybovala okolo 20 minút. Po prehliadnutí tvaru hrotu na mikroskope bola zistená zaujímavá skutočnosť, ktorá sa pri predchádzajúcom leptaní nevyskytla. Celý hrot bol pokrytý dierami (obrázok 5.8), čo je podľa [42] dôsledkom prechodu veľkého striedavého napätia obodom, ktoré spôsobuje akési mikroexplózie v materiáli drôtu. Preto pri tvorbe ďalších hrotov bolo napätie znížené na 4,4 V a efekt vytvárania dier bol značne potlačený.



Obr. 5.8: Mikroexplózie na *Pt/Ir* hrote.

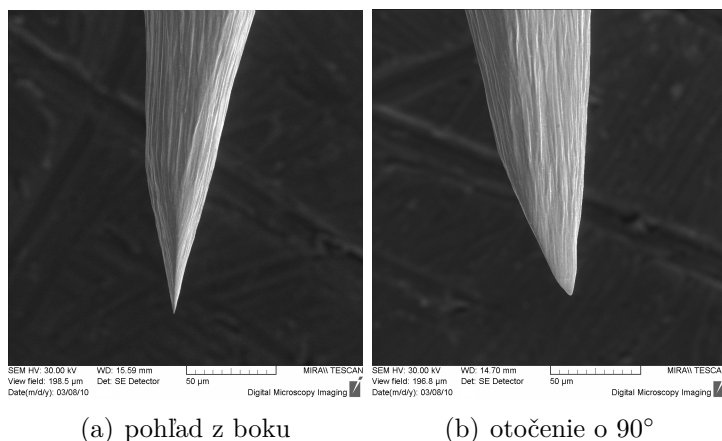
Pri detailnejšom pozorovaní procesu a vďaka skúmaniu tvaru hrotu počas leptania bolo zistené, že hrot nie je tvorený tzv. drop - off metódou, kedy spodná časť hrotu upadne, ale je leptaný rovnomerne pozdĺž celej ponorenej časti, tzn. nie je tvorené lokálne zúženie hrúbky drôtu. To výrazne predlžovalo dobu leptania a spotrebu materiálu. Preto sme vyskúšali obdobu metódy uvedenej v [44], kde je spodná časť drôtu pripevnená na pružinu a ťahaná silou. Spodnú časť drôtku sme ohli a na jeho koniec sme umiestnili hliníkové závažie, čím sme zabránili postupnému leptaniu od spodnej časti. Zároveň došlo k rýchlejšiemu leptaniu v dôsledku pôsobenia gravitačnej sily na závažie. Doba leptania sa síce zkrátila na 2 minúty, ale nevýhodou bolo, že koniec hrotu ostal mierne zahnutý nahor, ako vidíme na obrázku 5.9.



Obr. 5.9: Ohnutie hrotu.

Polomery výsledných špičiek hrotov sa pohybovali okolo hodnoty $2\ \mu\text{m}$, čo pre naše účely rozhodne nebolo dostačujúce. Preto sme prešli k druhému kroku, a to použitiu pulzov na konečné sformovanie hrotov. Napätie ostalo rovnaké, $4,4\ \text{V}$, a ich počet bol 30 - 50, pre každý hrot individuálny. Dobu trvania jedného pulzu odhadujem na $0,5\ \text{s}$, pretože nebol použitý pulzový zdroj. Tvar hrotu bol medzi jednotlivými sériami pulzov kontrolovaný optickým mikroskopom. Leptanie pulzmi zmenšilo polomer hrotu až na $500\ \text{nm}$.

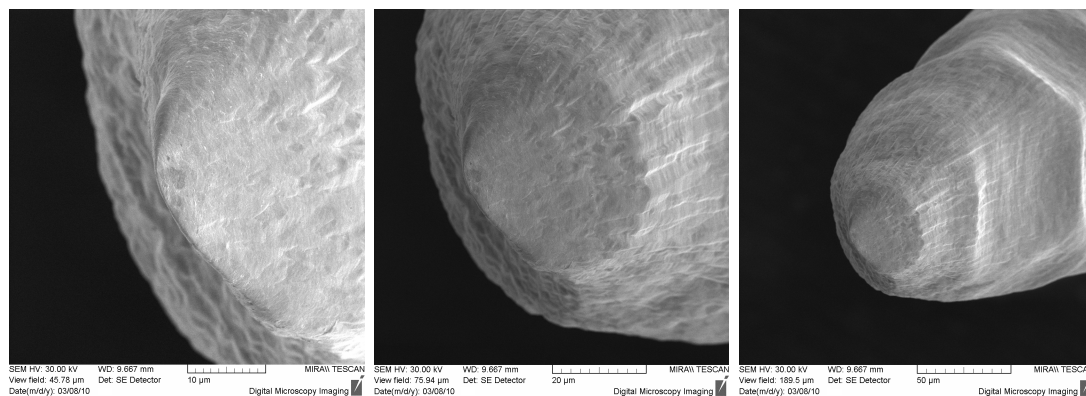
Predpoklad, že kruhové usporiadanie elektród nám zabezpečí rovnomerné leptanie sa nepotvrdil. Nesymetriu vidíme pri otočení hrotu o 90° (obr. 5.10(a) a 5.10(b)) ako aj pri pohľade z uhlu (obr. 5.11).



(a) pohľad z boku

(b) otočenie o 90°

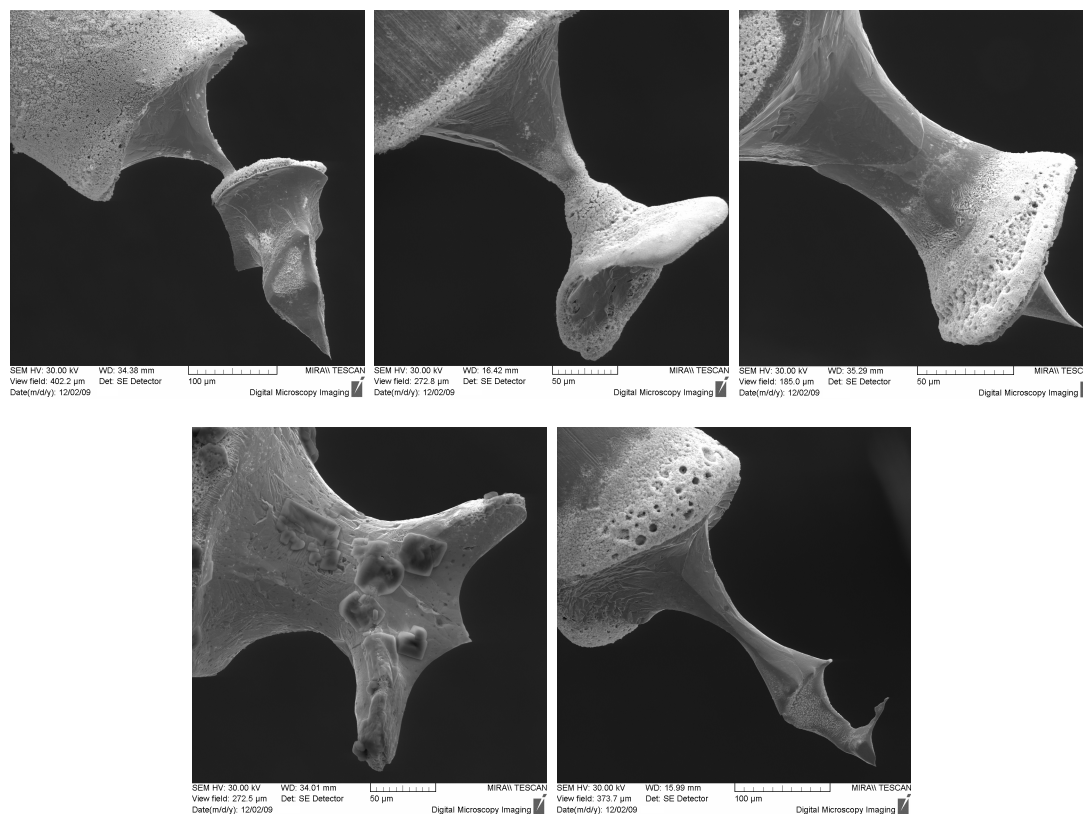
Obr. 5.10: Nesymetria hrotu.



Obr. 5.11: Nesymetria hrotu, pohľad z uhlu.

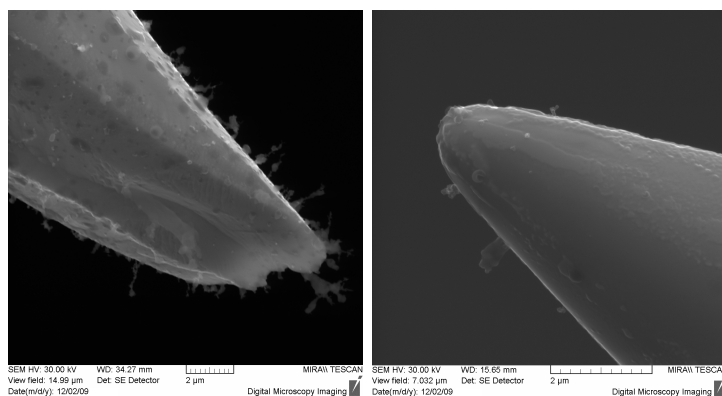
Alternatívou k používaniu *Pt/Ir* hrotov môžu byť zlaté hroty. Pri meraní vodivosti trubiek potrebujeme, aby hroty neboli pokryté vrstvičkou oxidu, čo napr. u volfrámu nie je splnené. Pri ich leptaní sme používali prvú aparatúru v rovnakom usporiadaní, t.j. platinovú elektródu a striedavé napätie. Leptanie prebiehalo iba kontinuálne. Elektrolyt bol pripravený podľa [46], a to 3M NaCl v 1% roztoku HClO_4 . V spomínanom článku používali striedavé napätie o veľkosti $2,5\ \text{V}$, ale po aplikácii takéhoto napätia sa hrot nesformoval.

Po zvýšení napätia na 6 V došlo k riadnemu ukončeniu procesu a sformovaniu hrotu. Odpovedajúci prúd sa pohyboval od 20 do 40 mA. Po niekoľkých pokusoch sa ukázalo, že v 85% prípadoch prúd klesá postupne od počiatočnej hodnoty, ale vo svojich troch štvrtinách skokovo spadne na nulu. Všetky tieto hroty boli zdeformované. Niektoré zaujímavé tvary môžeme vidieť na obrázkoch 5.12. Ani zvýšenie, či zníženie napätia o 2 V nespôsobilo žiadnu zmenu. Predpokladáme, že dôvodom je mechanické poškodenie hrotu počas leptania. To môže byť spôsobené napríklad defektmi v materiáli. Zároveň je ale prechádzajúci prúd natoľko malý, že proces leptania je príliš pomalý, a preto sa viac prejavia gravitačné sily pôsobiace na dolnú časť odleptavaného materiálu, čo môže spôsobiť dané deformácie.



Obr. 5.12: Deformácie Au hrotov pri malom napätí.

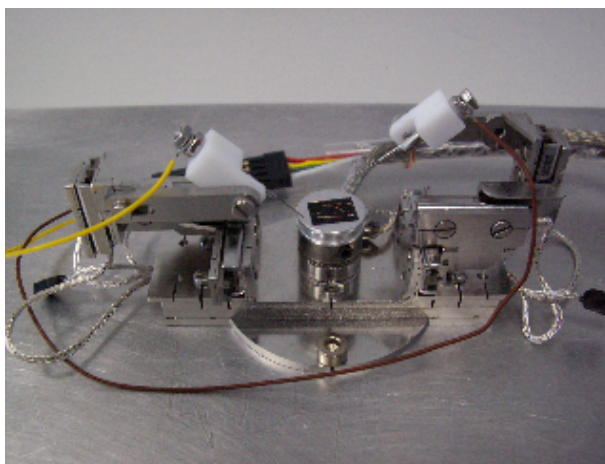
Pri použití napätia 35 - 45 V a odpovedajúceho prúdu 250 - 300 mA sa všetky deformácie potlačili a vytvarované hroty mali polomer 1 - 2 μm . Hrot s najmenším polomerom mal veľkosť 880 nm. Sformované hroty sú zobrazené na obrázku 5.13(a) a 5.13(b).



Obr. 5.13: Sformovanie *Au* hrotov pri vysokom napätí.

5.5 Nanomanipulácie

Do mikroskopu SEM môžu byť dodatočne inštalované nanomanipulátory. Na obrázku 5.14 vidíme manipulátory typu Manipulator 7-D (7 stupňov voľnosti) od firmy SmarAct GmbH, s ktorými sme pracovali. Pohyb v x -ovom a y -ovom smere je zabezpečovaný motorčekmi typu SL0720, ktoré umožňujú pohyb v rozpätí 17 mm a v smere z typu SL0715 s pohybom 13 mm. Vzorka je umiestnená na rotačnom stolčeku, čo zabezpečuje 7. stupeň voľnosti. Pohyb je uskutočňovaný pomocou vonkajšieho ovládacieho panelu pozostávajúceho z joystickov a regulácie rýchlosti pohybu.

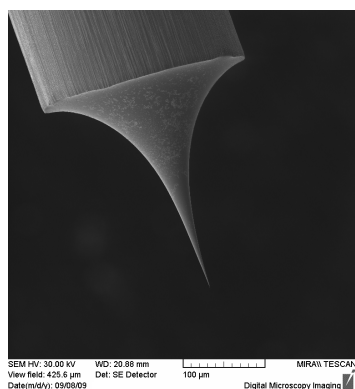


Obr. 5.14: Nanomanipulátory [47].

Nevodivé teflónové držiaky na ramenách izolujú vodiče od samotnej kostry manipulátoru. Po pripojení manipulátorov k mikroskopu nám vývod na okraji mikroskopu poskytuje možnosť merania vodivosti akýmkoľvek prístrojom.

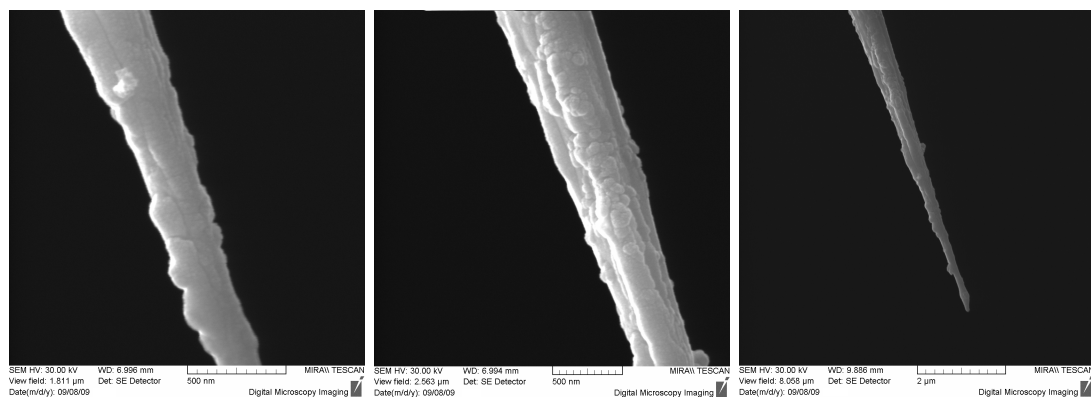
Pri prvých pokusoch o manipulácie boli používané volfrámové hroty vyrobené na KFPP elektrochemickým leptaním (obr. 5.15). Ich polomer sa síce pohyboval v okolí 30 nm, ale hlavnou nevýhodou bola nevodivá vrstvička oxidu vznikajúca na povrchu hrotu.

Z tohto dôvodu boli volfrámové hroty poprášené platinou metódou magnetronového naprášenia. Prášenie prebiehalo pri tlaku 10^{-1} Pa v argónovej at-



Obr. 5.15: Používaný volfrámový hrot.

mosfére, s príkonom 50 W po dobu 15 minút. Rovnomerné poprášenie zo všetkých strán bolo zabezpečené otáčaním hrotov s frekvenciou 15 otáčok za minútu. Ale ako môžeme vidieť na fotografiách z elektrónového mikroskopu (obr. 5.16), vrstva nie je homogénna. Výsledná špička hrotu mala polomer 42 nm.

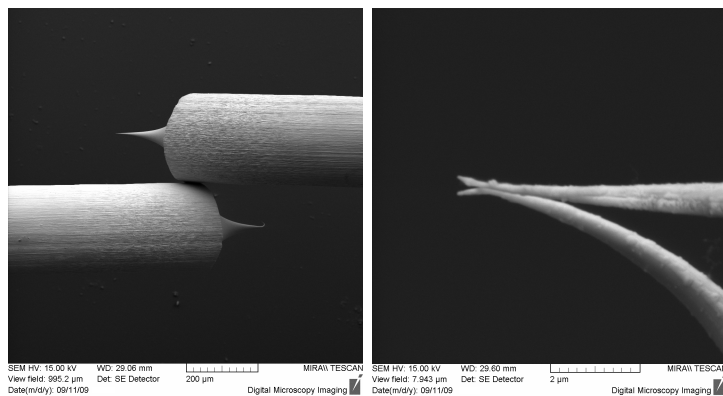


Obr. 5.16: Volfrámové hroty poprášené platinou (Pt/W).

To spôsobovalo nestability pri vytváraní kontaktu a meraní napätia medzi povrchom a hroty. Pri kontakte, ako vidíme na obrázku 5.17(a), sme namerali výsledný odpor $3,1 \Omega$ a pri kontakte chemicky odleptaných častí, obrázok 5.17(b), odpor $48,5 \Omega$. Tieto hodnoty sú brané ako priemerné, ako najstabilnejšie, pretože sa kontakt veľmi rýchlo vytrácal.

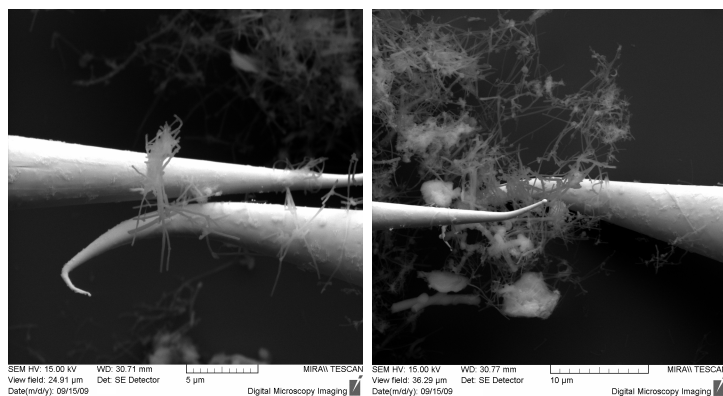
Ani snaha o rovnomernejšie naprášenie platiny a vytvorenie tenšej vrstvy nepriniesla viditeľne lepšie výsledky. Odpory pri kontakte hrubých a tenkých častí sa pohybovali rádovo rovnako ako predtým ($7,6 \Omega$ a 48Ω) a o niečo málo sa zlepšila stabilita. Avšak pri pokuse o zmeranie odporu skupiny MWCNTs sme narazili opäť na veľmi nestabilné hodnoty. Hodnoty odporu, ktoré boli na ohmmetri najdlhšie ako aj im prislúchajúci záznam z mikroskopu, môžeme vidieť na obrázku 5.18(a) 5.18(b).

K ďalším nanomanipuláciám sme používali hroty Pt/Ir - 90% platiny a 10% irídia (príprava viď sekcia 6.3 vyššie). Pri kontakte kremíkovej podložky a hrotov (obr.5.19) boli hodnoty na meracom prístroji dostatočne stabilné, preto sme mohli meniť vstupné napätie a sledovať zmenu prechádzajúceho prúdu i zmeny, ktoré nastanú pri zámene polaroty zdroja. Namerané hodnoty sú v tabuľke 5.2.



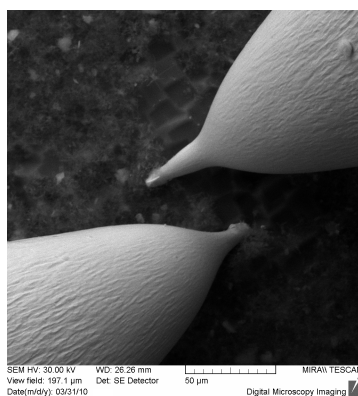
(a) hrubá časť; $R = 3,1 \, \Omega$ (b) tenká časť; $R = 48,5 \, \Omega$

Obr. 5.17: Kontakt hrotov Pt/W .



(a) $R = 35 \, k\Omega$ (b) $R = 190 \, \Omega$

Obr. 5.18: Kontakt Pt/W hrotov s uhlíkovými trúbkami.



Obr. 5.19: Usporiadanie pri kontakte s kremíkovou podložkou.

| $U[mV]$ | $I[nA]$ | $R[k\Omega]$ | $I[nA]$ pri zmene polarity | $R[k\Omega]$ pri zmene polarity |
|-----------------------------------|---------|--------------|-------------------------------|------------------------------------|
| 10 | 20 | 500 | 28 | 357 |
| 100 | 280 | 357 | 380 | 267 |
| 1000 | 4000 | 250 | 4800 | 208 |
| $R_v[k\Omega]$ priemerný odpor | | 369 | | 276 |

Tabuľka 5.2: Namerané hodnoty napätia U a prúdu I a vypočítané hodnoty odporu R .

Problémy, ktoré pri vytváraní kontaktov vznikajú, predstavuje hlavne nestabilita vodivosti. Tá po určitej dobe klesne na nulu, kontakt akoby vymizne. Preto sa nedá určiť ani ostrá hodnota odporu ani jeho priemerná hodnota. Pri aplikovaní väčšieho napätia na konce hrotov, prípadne zaostrením elektrónového zväzku na ich špičku môže dôjsť k deformácii a roztaveniu materiálu, čo pri vytváraní kontaktu hrot - hrot vedie k ich „zlepeniu“ a po následnom oddialení hrotov sa časť odtrhne, ako vidíme na obrázku 5.20.



Obr. 5.20: Deformácia Pt/W hrotov po privedení veľkého napätia.

Ďalším úskalím je, že nedokážeme stabilne udržať kontakt s určitou skupinou trubičiek. Tie sa po priblížení druhého hrotu preskupia na tento hrot. Po opätovnom priblížení prvého hrotu sa trubky vrátia (obr. 5.21). Toto „preskakovanie“ trubičiek je možné prisúdiť ich nabíjaniu a v dôsledku rozdielného potenciálu na koncoch hrotov prechádzajú z kladne nabitého hrotu na záporný a naopak.

Riešením by mohlo byť vytvorenie kontaktu iba jednej trubky. Je to výhodné z hľadiska zisťovania vlastností MWCNTs, pretože každá trubička môže mať rozdielne elektrické vlastnosti dané nielen dĺžkou a polomerom, ale aj chirálnym uhlom. Týmto postupom by bolo možné vytváranie presne definovaných štruktúr, s presným počtom a umiestnením nanotrubičiek.

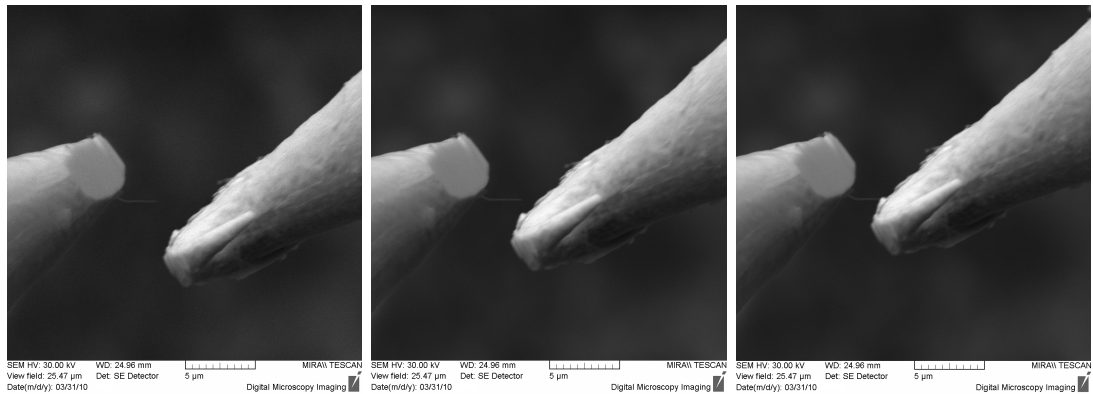
Ťažšie už však je získanie jednej trubky z veľkej skupiny trubičiek roztrúsených na substráte. Ako už bolo spomenuté, CNTs sa preskupujú z jedného hrotu na druhý vďaka elektrostatickým silám. Podobný efekt sa prejavuje i pri získavaní trubičiek z povrchu, preto sa na hrot dostane väčšie množstvo trubičiek, než je požadované. Ak by sa nám podarilo na podložke nájsť samostatnú trubičku, ktorá by bola v dostatočnej vzdialenosti od ostatných, mohli by sme ju nakontaktovať



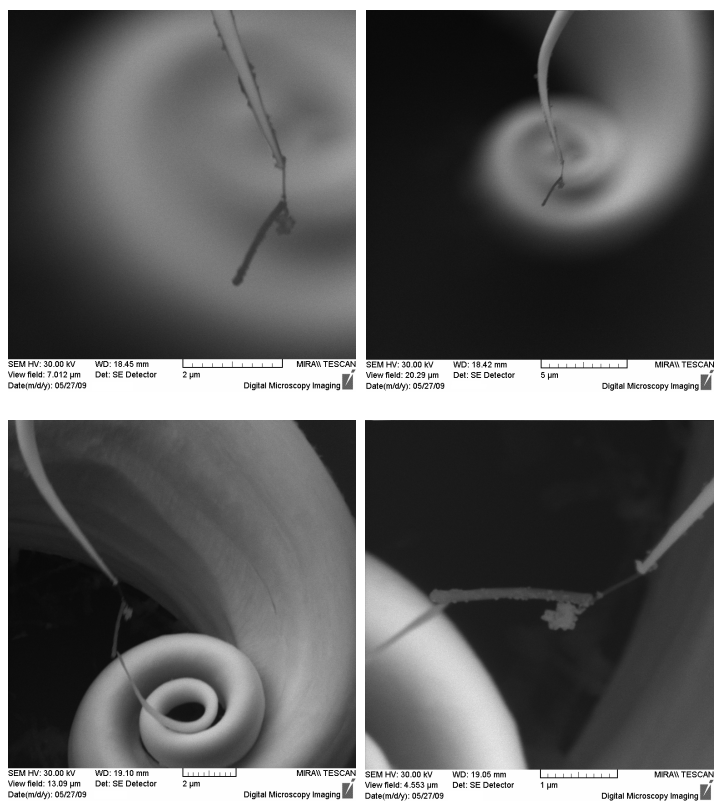
(a) CNTs sú na hrote v pravo (b) CNTs sú na hrote v ľavo

Obr. 5.21: Premiestňovanie trubiek z hrotu na hrot.

samostatne. To je však zriedka pozorované, a preto sa jedna nanotrubička na hrote získa postupným preskupovaním ostatných z hrotu na hrot. Žiaľ, jedná sa o dosť náhodný proces. Príklady získania jednej a dvoch trubiek sú na obrázkoch 5.22 a 5.23.



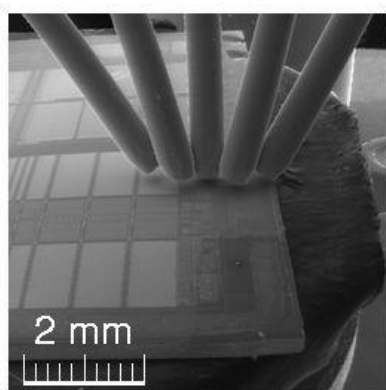
Obr. 5.22: Vytvorenie kontaktu jednej MWCNT dopovanej $Pt - CeO_2$ s Pt/Ir hrotmi.



Obr. 5.23: Získanie dvoch MWCNTs dopovaných cérom na volfrámovom hrote.

5.6 FIB a GIS

Ďalším používaným skenovacím elektrónovým mikroskopom je LYRA/FEG, ktorý je vybavený FIB s gáliovým delom, nanomanipulátorom, GIS s piatimi tryskami (viď obr. 5.24), ktorými je možné k povrchu vzorky privádzať plyny, obsahujúce platínu, volfrám, vodu, oxid kremíka a fluór. Tieto zariadenia nám ponúkajú nové možnosti pri vytváraní senzorických štruktúr a formovaní hrotov.

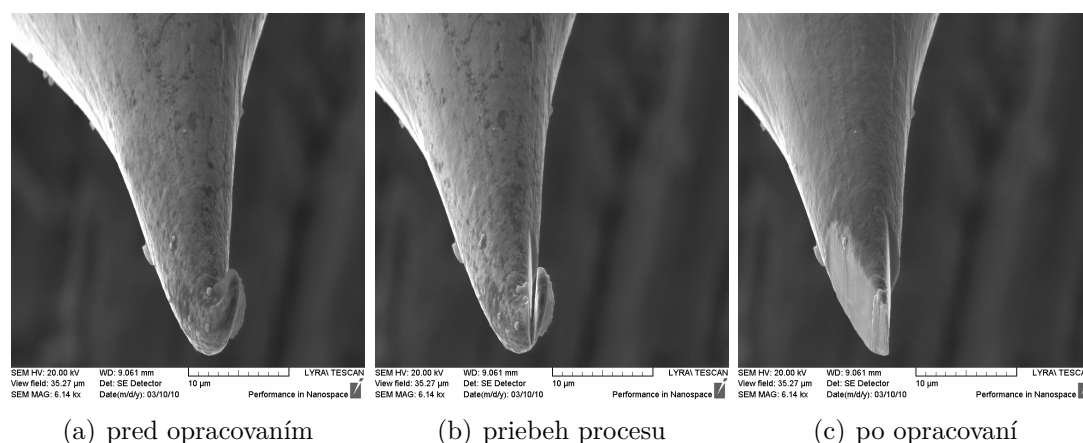


Obr. 5.24: Trysky vstrekovacieho systému plynov - GIS.

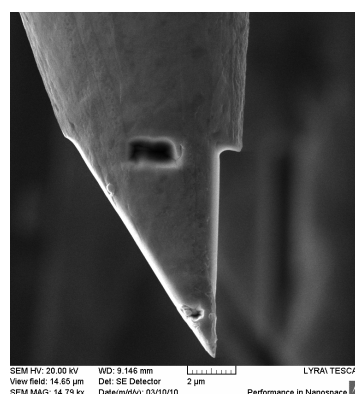
Umiestnenie iónovej trysky je vzhľadom k vzorke smerujúcej kolmo na elektrónové delo sklonené o 55° . Preto pri odprašovaní materiálu musí byť naklonená pod týmto uhlom, čo nám poskytuje rozdielny pohľad elektrónového a iónového obrazu. FIB ponúka výber zo siedmich apertúrnych clon, ktoré prepúšťajú zväzok s iným urýchľujúcim napätím. Voľba clony podmieňuje typ vykonávaného procesu, t.j. najväčšia apertúra je vhodná pre odprašenie materiálu, zatiaľ čo menšie slúžia k lešteniu či samotnému zobrazeniu vzorky. GIS sa pred uvedením do prevádzky musí zahriať na teplotu charakteristickú pre daný materiál. Manipulátor poskytuje miesto na jeden hrot s tromi stupňami voľnosti.

Pri tvarovaní hrotu boli použité *Pt/Ir* hroty pripravené elektrochemickým leptaním kontinuálnou i pulzovou metódou, avšak v dôsledku ďalšej manipulácie boli ich špičky zdeformované.

Prvý hrot bol umiestnený vodorovne na podložku a iónovým zväzkom opracovaný z dvoch strán (obr. 5.25). Vybraná bola apertúrna clona č.5, pre ktorú je charakteristické používanie pri leštení vzoriek. Napätie bolo 25 kV a prúd ~ 200 pA.



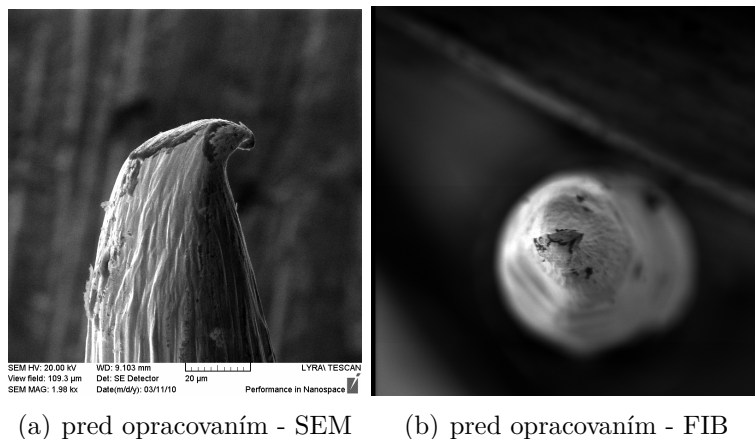
Obr. 5.25: Priebeh opracovania iónovým zväzkom, pohľad SEM pod uhlom 55° .



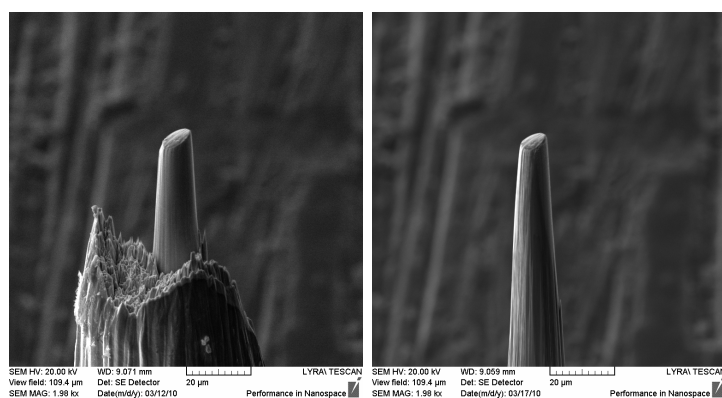
Obr. 5.26: Výsledná podoba hrotu z obrázku 5.25, kolmý pohľad SEM.

Pri obrábaní hrotu je v ponuke veľké množstvo tvarov, podľa ktorých sa pohybuje iónový zväzok. Taktiež je možnosť vytvoriť si vlastnú bit mapu. Na obrázku 5.26 vidíme obrysy písmen FIB.

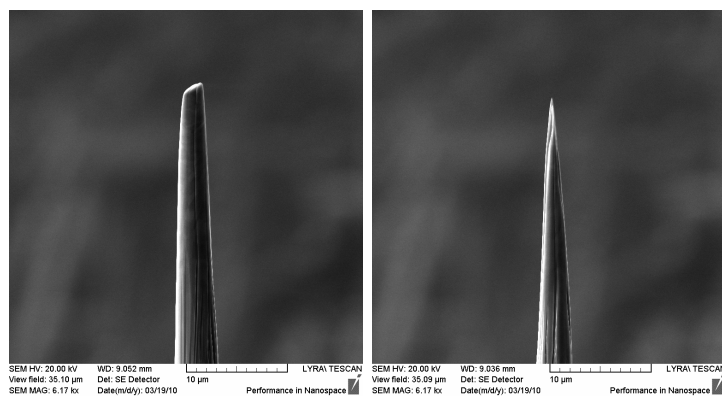
Druhý hrot bol umiestnený kolmo k podložke a bola použitá apertúrna clona č.7 používané k odprášeniu materiálu. K opracovaniu dochádzalo na zvolenom medzikruží. Vlastný proces prebiehal v niekoľkých krokoch, pričom najskôr bolo zvolené napätie 25 kV, prúd *Ga* iónov 3,1 nA, pri stope zväzku 50 nm. Ďalšie kroky opracovania hrotu prebiehali pri napätí 25,7 kV a odpovedajúcom prúde 14,19 nA. Na jemné dobrúsenie špičky hrotu bolo opäť použité napätie 25 kV a prúd 3,1 nA.



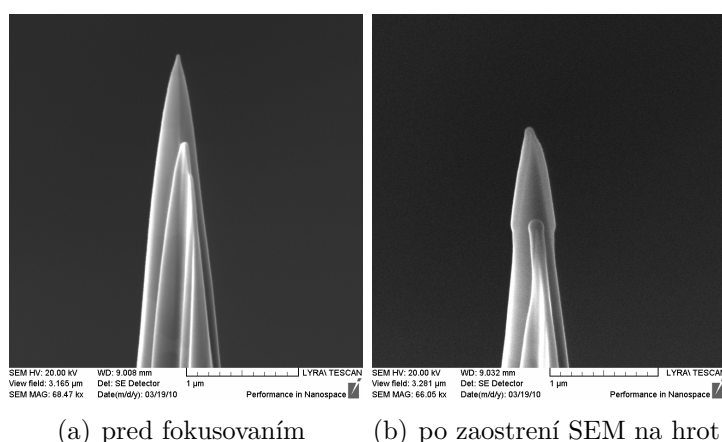
Obr. 5.27: *Pt/Ir* hroty pred opracovaním.



Obr. 5.28: Jednotlivé kroky obrábania, zväčšenie 1980 krát.



Obr. 5.29: Jednotlivé kroky obrábania, zväčšenie 6170 krát.

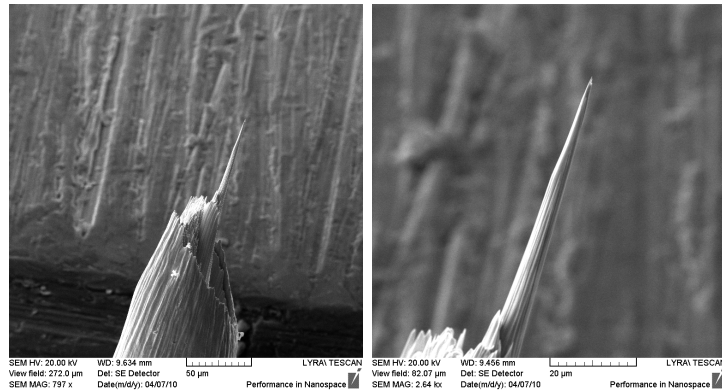


(a) pred fokusovaním

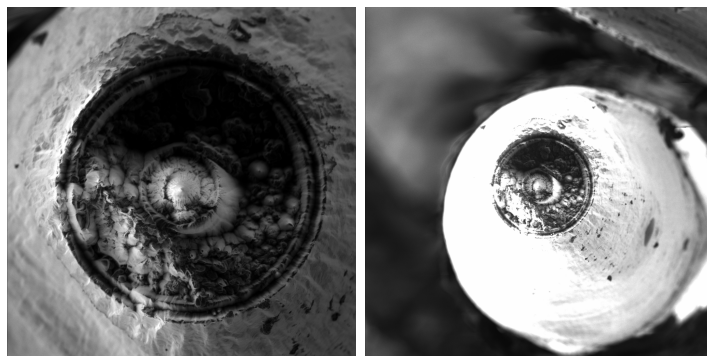
(b) po zaostrení SEM na hrot

Obr. 5.30: Výsledný tvar špičky.

V priebehu jednotlivých krokov obrábania (obr. 5.28 a 5.29) sme mohli vidieť detailnú štruktúru materiálu. *Pt/Ir* drôt je vyrábaný ťahaním materiálu a preto je vytvorený ako keby jednotlivými vláknami. Priestor medzi vláknami sa odprašoval rýchlejšie ako vlákna, čo spôsobilo štruktúru, ako vidíme na obrázku 5.28. Zaujímavý pohľad na túto štruktúru ponúka obraz vytvorený FIB (obr. 5.32). Tiež na výslednom tvare hrotu vidíme (obr. 5.30), že samotná špička je tvorená dvomi vláknami. Polomer špičky má veľkosť 25 nm a i po krátkej fokusácii elektrónového zväzku na špičku dochádza k jej deformácii. Na obrázku 5.30(b) môžeme vidieť, že špička je pokrytá akousi vrstvičkou, ktorej zloženie sa nám nepodarilo metódou EDX zistiť. Predpokladáme, že vrstva môže byť vytvorená zo zvyškovej atmosféry alebo gália. Časť hrotu upravená iónovým zväzkom má dĺžku viac ako 60 µm, čo môžeme vidieť na obrázku 5.31.

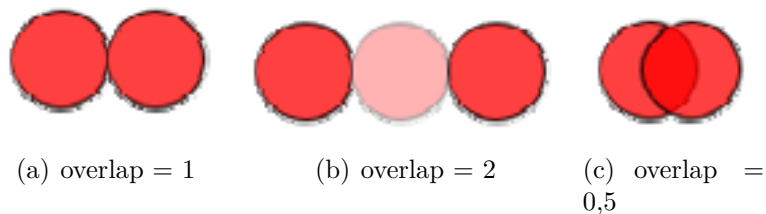


Obr. 5.31: Výsledný tvar špičky - zobrazenie SEM.

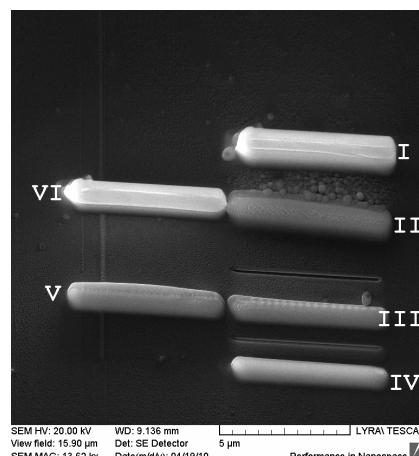


Obr. 5.32: Výsledný tvar špičky - zobrazenie FIB.

Pri kombinácii iónového zväzku so vstrekováním plynu môžeme vytvárať ešte rozmanitejšie štruktúry. Príkladom môžu byť platínové kontakty pozdĺžneho tvaru (obr. 5.34). K ich vytvoreniu boli použité zhodné parametre: clona č. 5, napätie 23 kV a prúd 40 pA, ale konečný tvar kontaktu závisel na zvolenej šírke stopy zväzku a na hodnotách dwell time a overlap. Dwell time popisuje dobu, po akú zotrvá iónový zväzok na jednom mieste a overlap krok, s akým sú preskoky zväzku vykonávané. Overlap rovný jednej teda znamená, že stopy zväzkov sa po presune dotýkajú hranicami, overlap rovný 0,5 - stopy sa prelínajú (viď obr. 5.33(a) - 5.33(c)). Hodnoty použitých parametrov pri vytváraní štruktúr zobrazených na obrázku 5.34 môžeme získať z tabuľky 5.3.



Obr. 5.33: Porovnanie dvoch susedných stôp zväzku pre jednotlivé hodnoty overlapu.

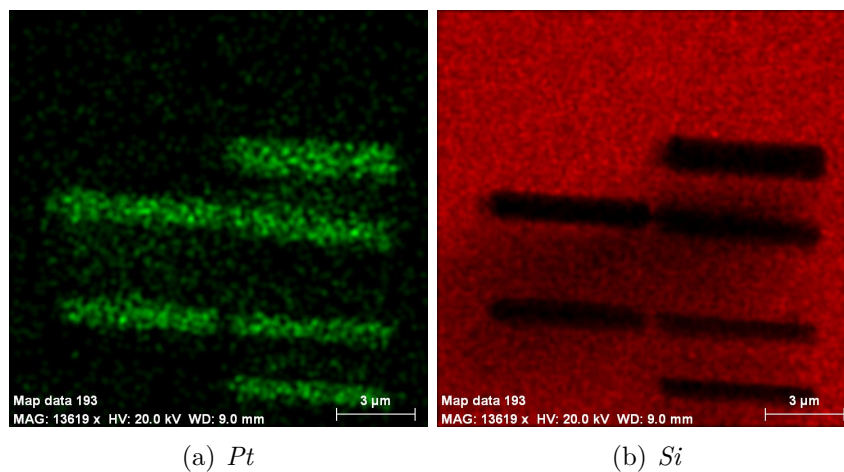


Obr. 5.34: Platinové štruktúry vytvorené GIS a FIB.

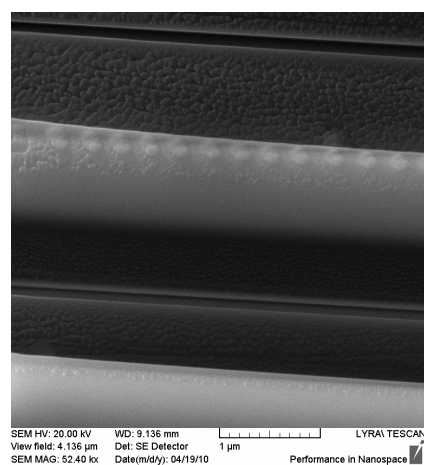
| Číslo štruktúry | I | II | III | IV | V | VI |
|-------------------------|------|------|-----|-----|------|------|
| Šírka štruktúry [nm] | 1535 | 1176 | 962 | 928 | 1130 | 1235 |
| Šírka stopy zväzku [nm] | 50 | 50 | 15 | 15 | 15 | 50 |
| Dwell time [μ s] | 6 | 1 | 1 | 0.8 | 1 | 0.8 |
| Overlap | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 1 |

Tabuľka 5.3: Porovnanie jednotlivých parametrov pri vytváraní *Pt* štruktúr.

Pri voľbe najširšej stopy zväzku a najdlhšieho dwell time bola vytvorená najväčšia štruktúra (I). Po dokonalejšom zfokusovaní zväzku iónového dela na povrch a zmenšení doby zotrvania zväzku na jednom mieste sme získali stenu o menšej šírke (II). Medzi I a II vidíme veľké nahromadenie materiálu, ktoré iónový zväzok neodprášil. Metóda EDX ukázala, že sa jedná o platínu (obr. 5.35). Po zmene šírky stopy zväzku na 15 nm sa veľkosť vytvoreného kontaktu zmenšila o 200 nm v porovnaní s predchádzajúcou štruktúrou. Zaujímavá je „zúbkovaná“ štruktúra vytvorená na povrchu III steny (obr. 5.36). Domnievame sa, že v dôsledku úzkej stopy zväzku a krátkeho dwell time sa výraznejšie prejavila skutočnosť neprekrývania sa stopy zväzku, kedy je hodnota overlap rovná jednej. Avšak pri zväčšení tejto hodnoty k vytvoreniu podobnej štruktúry nedošlo (IV). Preto je dôležité zvoliť vhodnú kombináciu všetkých parametrov, ako aj zaostriť zväzok presne na miesto, kde bude štruktúra vytváraná. Ďalšiu rolu hraje vzdialenosť trysiek plynu od povrchu a materiál ktorý je deponovaný. Na obrázku 5.34 vidíme aj dve tenké čiary, ktoré vznikli odprášením materiálu podložky. To bolo spôsobené nevhodným navolením parametrov (napr. šírky stopy zväzku rovnej 1 nm), ako aj skutočnosťou, že wafer, na ktorom boli štruktúry vytvárané je kremíkový a dobre sa odprašuje iónovým bombardovaním.



Obr. 5.35: Analýza prvkového zloženia metódou EDX.



Obr. 5.36: Zúbkovaná štruktúra na povrchu steny.

Kapitola 6

Výsledky a diskusia

Pri príprave vrstvy MWCNTs na kremíkovej podložke bolo potrebné zabezpečiť homogenitu vrstvy a spojitú rozloženie trubiek. Preto boli použité rôzne typy rozpúšťadiel a ako najvýhodnejšie sa ukázalo používať *N,N*-dimethylformamid, pri ktorom nevznikali veľké zoskupenia trubiek. CNTs boli prostredníctvom magnetronového naprašovania pokryté vrstvou $Pt - CeO_2$, ktorá vykazuje vysokú katalitickú aktivitu [48].

Pri manipulácii s trúbkami bolo potrebné vyriešiť niekoľko problémov.

Ako prvé bolo zaistenie dostatočne ostrých a vodivých hrotov. Z tohoto dôvodu boli vylúčené volfrámové hroty pokryté vrstvou oxidu ako aj Pt/W hroty kvôli nehomogennému pokrytiu vrstvou platiny. Príprava Pt/Ir hrotov elektrochemickým leptaním nezabezpečila ich dostatočnú ostrosť a väčšina špičiek Au hrotov bola zdeformovaná.

Ďalším úskalím pri samotnej manipulácii je vytvorenie kontaktu s trúbkami. Systém manipulátorov integrovaných v SEM nedokáže určiť vzdialenosť špičky hrotu od povrchu, a preto pri snahe priblížiť sa k substrátu, ktorý obsahuje CNTs, často dochádza k narazeniu hrotov na podložku, a tým k ich ohnutiu (obr. 6.1).



Obr. 6.1: Zdeformovanie volfrámových hrotov.

Pri pomalom približovaní hrotu nad trúbky sa vďaka elektrostatickým silám zoskupia veľké zhluky CNTs na hrot (obr. 5.18). Ak sa snažíme kontaktovať túto skupinu druhým hrotom, dochádza k jej presunu na tento hrot v dôsledku rozdielného potenciálu (obr. 5.21). I pri fokusovaní zväzku elektrónov na hrot sa nanotrúbky začnú nabíjať a premiestňovať sa. Presun hrotu s MWCNTs na iné miesto je taktiež niekedy nereálny pretože trúbky sú prepojené s ostatnými a zotrvávajú

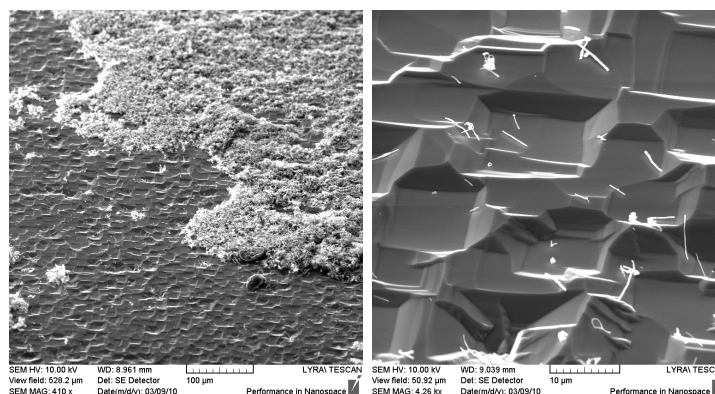
vo svojej polohe. Preto vytvorenie kontaktu CNTs takýmto spôsobom je dost náhodný proces.

Ako riešenie väčšiny nedostatkov sa javí použiť kombináciu SEM, FIB, GIS a manipulátorov.

Pomocou iónového zväzku boli opracované dva *Pt/Ir* hroty, prvý jednoduchým orezaním nadbytočného materiálu, druhý presne definovaným medzikružím (obr. 5.26 a 5.31). Výsledná špička druhého hrotu bola dostatočne ostrá pre manipuláciu s nanotrúbkami.

Kombináciou iónového zväzku so vstrekaním plynov boli vytvorené *Pt* štruktúry (obr. 5.34). Tento systém ponúka možnosť vytvorenia kontaktov rôznych rozmerov a z rôzneho materiálu.

Na okrajoch *Si* substrátu, ktorý je pokrytý súvislou vrstvou CNTs, sa nachádzajú miesta, ktoré obsahujú málo trúbek v dostatočnej vzdialenosti od seba (obr. 6.2). Ak by sa nám podarilo k takejto osamotnenej trubke priblížiť ostrým hrotom, bola by tu možnosť trubku pomocou štruktúry vytvorenej GIS k hrotu pripevniť. Systém plynov obsahuje aj platinu, preto je výhodné použiť práve *Pt/Ir* hroty. Potom by už bolo jednoduché preniesť trubku na vopred vytvorené *Pt* kontakty a prostredníctvom systému manipulátorov merať vodivosť.



Obr. 6.2: Miesto na *Si* substráte obsahujúce samostatné MWCNTs.

Kapitola 7

Záver

V rámci predloženej práce sme experimentálne overovali možnosť vytvorenia senzorického systému plynov pomocou MWCNTs.

Vzorky obsahujúce MWCNTs pokryté katalytickou vrstvou $Pt - CeO_2$ boli pripravené tak, aby umožňovali vytvoriť ohmické kontakty prostredníctvom systému manipulátorov. Overenie chemického zloženia vzoriek bolo uskutočnené metódou EDX. Manipulátory boli ukončené Pt/Ir hrotmi pripravenými elektrochemickým leptaním na rôznych aparatúrach a za rozličných podmienok leptania. Podarilo sa vytvoriť kontakt hrotov so skupinou trubiek za súčasného merania odporu, ako aj nakontaktovať jednu trubku.

V priebehu experimentu sa objavilo niekoľko komplikácií. Niektoré z nich sa podarilo odstrániť pomocou systému FIB/GIS (napr. ostrosť hrotov a vytvorenie kontaktov).

Experimentálne poznatky budú ďalej uplatňované pri vytváraní štruktúr obsahujúcich jednu MWCNTs s možnosťou nakontaktovania a merania jej vodivostnej charakteristiky.

Literatúra

- [1] Joo H. U., Min B-K., Jung W-S.: **Characteristics of aluminum nitride nanowhiskers grown via the vapor–liquid–solid mechanism**, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, (2008), 40, 833-835.
- [2] Kim J. H., Ganapathy H. S., Hong S-S., Gal Y-S., Lim K. T: **Preparation of polyacrylonitrile nanofibers as a precursor of carbon nanofibers by supercritical fluid process**, *The Journal of Supercritical Fluids*, (2008), 47, 103-107.
- [3] Huang H., He CH., Zeng Y., Xia X., Yu X., Yi P., Chen Z.: **Preparation and optical properties of worm-like gold nanorods**, *Journal of Colloid and Interface Science*, (2008), 322, 136-142.
- [4] Ji L. W., Su Y. K., Chang S. J., Fang T. H., Wen T. C., Hung S. C.: **Growth of ultra small self-assembled InGaN nanotips**, *Journal of Crystal Growth*, (2004), 263, 63-67.
- [5] Ivanov V., Nagy J. B., Lambin Ph., Lucas A., Zhangb X. B., Zhangb X. F., Bernaerts D., van Tendeloo G., Amelinckx S., van Landuyt J.: **The study of carbon nanotubes produced by catalytic method**, *Chemical Physics Letters*, (1994), 223, 329-335.
- [6] Cao, G.: **Nanostructures and Nanomaterials**, *Imperial College Press*, University of Washington, USA, (2004), ISBN 1-86094-415-9.
- [7] Hongije D.: **Carbon Nanotubes: Synthesis, Integration, and Properties**, *Acc. Chem. Res.*, (2002), 35, 1035-1044.
- [8] Otto, Z., Shimoda H., Gao B., Oh S., Fleming L., Yue G.: **Materials Science of Carbon Nanotubes: Fabrication, Integration, and Properties of Macroscopic Structures of Carbon Nanotubes**, *Acc. Chem. Res.*, (2002), 35, 1045-1053.
- [9] NTNU – Norwegian University of Science and Technology [online]. [cit.18.4.2010]. Dostupné na < <http://www.ntnu.no/> >.
- [10] Kittel CH.: **Úvod do fyziky pevných látek**, *Academia*, Praha, Česká republika, (1985), ISBN 34 389/84-31
- [11] Andrews R., Jaques D., Qian D., Rantell T.: **Multiwall Carbon Nanotubes: Synthesis and Applications**, *Acc. Chem. Res.*, (2002), 35, 1008-1017.

- [12] Sun Y., Fu K., Lin Y., Huang W.: **Functionalized Carbon Nanotubes: Properties and Applications**, *Acc. Chem. Res.*, (2002), 35, 1096-1104.
- [13] Hu J., Odom T. W., Lieber CH. M.: **Chemistry and Physics in One Dimension: Synthesis and Properties of Nanowires and Nanotubes**, *Acc. Chem. Res.*, (1999), 32, 435 - 445.
- [14] Azad A. M., Akbar S. A., Mhaisalkar S. G., et al.: **Solid-state gas sensors - a review**, *Journal of the electrochemical society*, (1992), 139, 3690-3704.
- [15] Serra A., Re M., Palmisano M., Antisari M. V., Filippo E., Buccolieri A., Manno D.: **Assembly of hybrid silver-titania thin films for gas sensors**, *Sensors and Actuators B-Chemical*, (2010), 145, 794-799.
- [16] Zhang G., Liu M.: **Effect of particle size and dopant on properties of SnO_2 -based gas sensors**, *Sensors and Actuators B-Chemical*, (2000), 69, 144-152.
- [17] Anisimov O. V., Gaman V. I., Maksimova N. K., Najden Yu. P., Novikov V. A., Sevastyanov E. Yu., Rudov F. V., Chernikov E. V.: **Effect of gold on the properties of nitrogen dioxide sensors based on thin WO_3 films**, *Semiconductors*, (2010), 44, 66-372.
- [18] Schechter I., Ben-Chorin M., Kux A.: **Gas-sensing properties of porous silicon**, *Anal. Chem.*, (1995), 67, 3727-3732.
- [19] White N. M., Turner J. D.: **Thick-film sensors: Past, present and future**, *Meas. Sci. Technol.*, (1997), 8, 1-20.
- [20] Le V. T., Nguyen D. H., Dang T. T. L., Do T. V., Tam P. D., Le A-T., Hieu N. V.: **On-chip fabrication of SnO_2 -nanowire gas sensor: The effect of growth time on sensor performance**, *Sensors and Actuators B-Chemical*, (2010), 146, 361-367.
- [21] Jiang H. Y., Dai H. X., Xia Y. S., He H.: **Synthesis and Characterization of Wormhole-Like Mesoporous SnO_2 with High Surface Area**, *Chinese journal of catalysis*, (2010), 31, 295-301.
- [22] Seo M. H., Yuasa M., Kida T., Huh J-S., Yamazoe N., Shimano K.: **Detection of organic gases using TiO_2 nanotube-based gas sensors**, 23rd Eurosensors Conference, SEP 06-09, (2009), Lausanne, SWITZERLAND, *Proceedings of the Eurosensors XXIII conference, Procedia Chemistry*, (2009), 1, 192-195.
- [23] Ju S., Lee J. M., Jung Y., Lee E., Lee W., Kim S-J.: **Highly sensitive hydrogen gas sensors using single-walled carbon nanotubes grafted with Pd nanoparticles**, *Sensors and Actuators B-Chemical*, (2010), 146, 122-128.
- [24] Leghrib R., Llobet E., Pavelko R., Vasiliev A. A., Felten A., Pireaux J. J.: **Gas sensing properties of MWCNTs decorated with gold or tin oxide nanoparticles**, 23rd Eurosensors Conference, SEP 06-09, (2009), Lausanne, SWITZERLAND, *Proceedings of the Eurosensors XXIII conference, Procedia Chemistry*, (2009), 1, 168-171.

- [25] Hoa N. D., Quy N. V., Jung H., Kim D., Kim H., Hong S-K.: **Synthesis of porous CuO nanowires and its application to hydrogen detection**, *Sensors and Actuators B-Chemical*, (2010), 146, 266-272.
- [26] Leghrib R., Pavelko R., Felten A., Vasiliev A., Cané C., Gracia I., Pireaux J.-J., Llobet E.: **Gas sensors based on multiwall carbon nanotubes decorated with tin oxide nanoclusters**, *Sensors and Actuators B-Chemical*, (2010), 145, 411-416.
- [27] Kazachkin D. V., Nishimura Y., Irle S., Feng X., Vidic R., Borguet E.: **Temperature and pressure dependence of molecular adsorption on single wall carbon nanotubes and the existence of an „adsorption/desorption pressure gap“**, *Carbon*, (2010), 48, 1867-1875.
- [28] Egerton, R.F.: **Physical Principles of Electron Microscopy**, *Springer Science Business Media*, New York, USA, (2007), ISBN-13: 978-0387-25800-0.
- [29] Dokumentácia produktov firmy Tescan [online]. [cit.18.4.2010]. Dostupné na <<http://www.tescan.com/>>.
- [30] Eckertová L., et al.: **Fyzikální elektronika pevných látek**, *Karolinum*, Praha, Česká republika, (1992), ISBN 80-7066-535-1, Kapitola 6.1., Termemise elektronů, 193-193.
- [31] Elektronová mikroskopie pro biologie [online]. [cit.18.4.2010]. Dostupné na <<http://www.paru.cas.cz/lem/book>>.
- [32] **QUANTAX: User Manual**, *Bruker-AXS Microanalysis GmbH*, Berlin, Germany, (2006, Order no. DOC-M82-EXX001 V9, Chapter 3.2, Quantitative Analysis, 22-25.
- [33] Dokumentácia produktov firmy 3rdTech [online]. [cit.18.4.2010]. Dostupné na <<http://www.3rdtech.com/NanoManipulator.htm>>.
- [34] Dokumentácia produktov firmy Kleindiek Nanotechnik [online]. [cit.18.4.2010]. Dostupné na <<http://www.nanotechnik.com>>.
- [35] Kim P., Kim J. H., Jeong M. S., Ko D-K., Lee J., Jeong S.: **Efficient electrochemical etching method to fabricate sharp metallic tips for scanning probe microscopes**, *Review of scientific instruments*, (2006), 77, 103706-1-5.
- [36] Kim P., Jeong S., Jeong M. S., Ko D-K., Lee J.: **Effects of process parameters on the electrochemical etching of sharp metallic tips with an attached mass**, *Review of scientific instruments*, (2007), 78, 096105-1-3.
- [37] Bonaccorso F., Calogero G., Di Marco G., Marago O.M., Gucciardi P.G., Giorgianni U., Channon K., Sabatino G.: **Fabrication of gold tips by chemical etching in aqua regia**, *Review of scientific instruments*, (2007), 78, 103702-1-4.

- [38] Fan Z-W., Hourng L-W., Wang Ch-Y.: **Fabrication of tungsten micro-electrodes using pulsed electrochemical machining**, *Precision Engineering*, (2010), 34, 489-496.
- [39] Zhang B., Wang E.: **Fabrication of STM tips with controlled geometry by electrochemical etching and ECSTM tips coated with paraffin**, *Electrochimica Acta*, (1994), 39, 103-106.
- [40] Baykul M. C.: **Preparation of sharp gold tips for STM by using electrochemical etching method**, *Materials Science and Engineering B*, (2000), 74, 229-233.
- [41] Ibe J. P., Bey P. P., Jr. Brandow S. L., Brizzolara R. A., Burnham N. A., DiLella D. P., Lee K. P., Marrian C. R. K., Colton R. J.: **On the electrochemical etching of tips for scanning tunneling microscopy**, *J. Vac. Sci. Technol. A*, (1990), 8, 3570-3575.
- [42] Sorensen, A.H., Hvid U., Mortensen M. W., Mørch K. A.: **Preparation of platinum/iridium scanning probe microscopy tips**, *Rev. Sci. Instrum.*, (1999), 70, 3059-3067.
- [43] Libiouille L., Houbion Y., Gilles J-M.: **Very sharp platinum tips for scanning tunneling microscopy**, *Rev. Sci. Instrum.*, (1995), 66, 97-100.
- [44] Melmed A. J.: **The art and science and other aspects of making sharp tips**, *J. Vac. Sci. Technol.*, (1991), 9, 601-607.
- [45] Matolin V., Matolínová I., Václavů M., Khalakhan I., Vorokhta M., Fiala R., Piš I., Sofer Z., Vejpravová J., Mori T., Potin V., Yoshikawa H., Ueda S., Kobayashi K.: **Pt doped CeO_2 thin film catalysts prepared by magnetron sputtering**, *Langmuir*, zaslané: (2010), ID:1a-2010-00399t.R1.
- [46] Gingery D., Bühlmann P.: **Single-step electrochemical method for producing very sharp Au scanning tunneling microscopy tips**, *Rev. Sci. Instrum.*, (2007), 78, 1-4.
- [47] Havíar S., **Bakalářská práce - Nanomanipulace v SEM**, Univerzita Karlova v Praze, MFF, Česká republika, (2008).
- [48] Fiala R., Václavů M., Matolínová I., Sofer Z., Khalakhan I., Vorokhta M., Matolín V.: **Pt – CeO_2 Coating of CNT grown on GDL of polymer membrane fuel cell**, *Electrochemical Acta*, zaslané: (2010), EAST 10-05 39R